Kernresonanz- und Suszeptibilitätsuntersuchungen an Legierungen von Palladium und anderen Übergangsmetallen

Peter Brill

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546027_0014

Kernresonanz- und Suszeptibilitätsuntersuchungen an Legierungen von Palladium und anderen Übergangsmetallen

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Peter Brill
aus München

München 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Voitländer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Bross

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 2. 1972

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1968 bis Dezember 1971 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. J. Voitländer danke ich herzlich für die Themenstellung und seine ständige wohlwollende Unterstützung.

Den Herren Dr. Clasing und Dr. Zwingmann von der Fa. Degussa, Wolfgang bei Hanau, Forschung Metall, bin ich für die Herstellung und Bereitstellung zahlreicher Palladiumlegierungen zu großem Dank verpflichtet.

Gedankt sei auch Herrn Dr. Zinn von der Fa. Siemens, München, für die Zerstäubung eines Palladiumstabes von der Fa. Heraeus, Hanau.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulde ich für die finanzielle Förderung und Unterstützung dieser Arbeit Dank.

INHALTSVERZEICHNIS Seite

I. Einleitung 1

II. Überblick 3

1. Knightverschiebung 3

2. Messung der magnetischen Suszeptibilität 7

3. Aktivierungsenergie 9

4. Das System Pd/H_2 10

a) Zustandsdiagramm 10

b) Der Einbau des Wasserstoffs 11

c) Der Elektroneneinbau in Palladiumlegierungen 12

5. Lokale Momente 14

a) Momente in B-Metallen 14

b) Lokale Momente in Pd-Legierungen 15

III. Experimente 18

1. Substanzen 18

a) Palladium und Wasserstoff 18

b) VI/IX-Legierungen von Mo, W, Rh und Ir 18

c) Die Pd-Ag-Legierungsreihen mit Fe- und Cr-Zusätzen 19

2. Apparatur zur Messung der Knightverschiebung in PdH_n 20

a) Das Kernresonanzspektrometer 20

b) Der Manometerteil 21

c) Die Wasserstoffversorgung 21

d) Die Vakuumapparatur 22

3. Magnetische Waage 23

a) Der Magnet 23

b) Die Federwaage 23

c) Der Wägeraum 25

d) Eichung der magnetischen Waage 25

e) Korrekturen und Fehler 27

Seite

IV. Ergebnisse 28

1. Knightverschiebungen in PdH_n 28

a) Die Knightverschiebung der ^{105}Pd-Linie in α-PdH_n 28

b) Die Knightverschiebung der Protonenlinie in ß-PdH_n 37

2. Die Suszeptibilität von VI/IX-Legierungen mit Mo, W, Rh und Ir 45

3. Das magnetische Verhalten von Pd-Ag-, Pd-Ag-Fe- und Pd-Ag-Cr-Legierungen 50

a) Die Suszeptibilität des Pd/Ag-Systems 50

b) Das magnetische Verhalten der Pd-Ag-Fe-Legierungen mit 1, 3, 5 und 7 % Fe 52

c) Das magnetische Verhalten der Pd-Ag-Cr-Legierungen mit 2 % Cr 64

V. Diskussion

1. Die Knightverschiebungen in PdH_n 69

a) Die Verschiebung der Pd-Linie in α-PdH_n 69

b) Die Knightverschiebung der Protonenlinie in ß-PdH_n 72

2. Suszeptibilität und Aktivierungsenergie der VI-IX-Legierungen 76

3. Das paramagnetische Verhalten der Pd-Ag-, Pd-Ag-Fe- und Pd-Ag-Cr-Legierungen 79

a) Das Pd/Ag-System 79

b) Das System Pd/Ag/Fe 80

c) Das System Pd/Ag/Cr 88

VI. Zusammenfassung 93

VII. Literaturverzeichnis 96

KERNRESONANZ- UND SUSZEPTIBILITÄTSUNTERSUCHUNGEN AN LEGIERUNGEN VON PALLADIUM UND ANDEREN ÜBERGANGSMETALLEN

I. EINLEITUNG

In den letzten Jahren sind Übergangsmetalle wie Platin oder Palladium Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten gewesen. Dabei ist die Bandstruktur dieser Metalle immer mehr in den Vordergrund getreten. Inzwischen stimmen sehr aufwendige Berechnungen der Bandstruktur und der Fermifläche[1,2] mit de Haas- van Alphen-Messungen[3,4] für Palladium gut überein. Offen dagegen ist nach wie vor die Frage, weshalb sich Palladium beim Legieren mit anderen Metallen und mit Wasserstoff so verhält, als ob es 0,55 4d-Löcher pro Atom besäße, während das reine Metall nur 0,36 Löcher im 4d-Band hat[5].

In der vorangegangenen Diplomarbeit[6] ist das System Palladium/Wasserstoff auf einer magnetischen Waage untersucht worden. Bei den Versuchen konnten in der Apparatur der Wasserstoffdruck und die Temperatur für die Pd-Probe eingestellt werden, so daß Palladiumhydrid am Meßort gebildet und in situ vermessen werden konnte.

Daran anknüpfend erschien es sinnvoll, das System Pd/H_2 in gleicher Weise mit dem im Haus zur Verfügung stehenden Kernresonanzspektrometer für Breite Linien zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur gebaut, die es erlaubte, den H_2-Druck und die Temperatur wie bei der magnetischen Waage für die Probe am Meßort einzustellen und in situ die Knightverschiebung der Protonenlinie von ß-PdH_n und der Palladiumlinie von α-PdH_n als Funktion des Wasserstoffdruckes zu bestimmen. Die Ergebnisse sollten sodann mit den Suszeptibilitätswerten verglichen und in Beziehung gesetzt werden.

In der vorangegangenen Arbeit[6] wurde neben dem System Pd/H_2 auch das System Pd/HCOOH magnetisch und katalytisch untersucht. Das Verhalten der Suszeptibilität und der Aktivierungsenergie des Palladiums zeigte einen engen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen.

Da im Hause an anderer Stelle die Aktivierungsenergien der Systeme Mo/Rh, Mo/Ir, W/Rh und W/Ir gerade gemessen wurden, hatte es sich für diese Arbeit angeboten, die Legierungen magnetisch zu wiegen und die Suszeptibilität als Maß für die Zustandsdichte des d-Bandes der Aktivierungsenergie gegenüberzustellen.

Neben der Bandstruktur hat seit langem die Bildung von lokalen Momenten in bestimmten Übergangsmetall-Legierungen großes Interesse gefunden[7]. Unter anderem sind die festen Lösungen der Eisenreihe in Kupfer und Gold in mehreren Arbeiten behandelt worden. Die Ergebnisse konnten mit der Friedelschen Theorie des virtuell gebundenen d-Zustands[8,9] befriedigend gedeutet werden.

In diesem Zusammenhang wurden Suszeptibilitätsmessungen an den Legierungssystemen Pd/Ag/Fe und Pd/Ag/Cr durchgeführt, nachdem bereits von anderen Autoren die Systeme Pd/H/Fe[10] und Pd/H/Cr[11] untersucht worden waren. Die Gleichheit des magnetischen Verhaltens der silber- und wasserstoffhaltigen Legierungen sollte gezeigt und die lokalisierten Fe- und Cr-Momente im Bild des virtuell gebundenen d-Zustandes dargestellt werden.

II. ÜBERBLICK

1. Knightverschiebung

W. D. Knight hat 1949 als erster die auffallend große Verschiebung der magnetischen Kernresonanzlinie eines Metallatoms gegen die Linie des gleichen Atoms in einer nichtmetallischen diamagnetischen Salzverbindung beobachtet. Diese Verschiebung der Metallinien nennt man nach ihrem Entdecker Knightverschiebung[12].

Da die Verschiebung in der Größenordnung von einigen Promillen liegen kann, muß sie andere Ursachen als den Unterschied in der magnetischen Suszeptibilität von Metallen und diamagnetischen Salzen haben. Vielmehr führt erst die Einbeziehung der Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Atomkern und den Elektronen eines Metalls zu einem Verständnis der Erscheinung.

In den dia- oder paramagnetischen Metallen ist die Polarisation der Elektronen proportional zum äußeren Magnetfeld; daher wird eine relative Verschiebung wie die Knightverschiebung unabhängig von der äußeren Feldstärke. Die klassische Theorie von Townes, Hering und Knight[13] gilt nur für freie s-Elektronen in einem Metall kubischer Symmetrie. In diesem Fall liefert nur der s-Anteil der Wellenfunktion der Leitungselektronen an der Fermikante durch die Kontaktwechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspin einen merklichen Beitrag zur Hyperfeinwechselwirkung. Diese bewirkt eine Verstärkung des äußeren Feldes am Ort des Atomkerns, und führt zu einer positiven Knightverschiebung.

Sei ΔH die Zunahme des Magnetfeldes am Kernort und $\varrho_s(o)$ die mittlere Spindichte der Leitungselektronen am Kernort. Dann ist

$$\Delta H = \frac{8\pi}{3} \varrho_s(o) \; . \qquad (1)$$

Drückt man $\rho_s(o)$ durch die mittlere Dichte $\langle|\psi_F(o)|^2\rangle$ aller Elektronen auf der Fermifläche aus, so erhält man mit dem durch das Feld H induzierten Spinmoment μ_s

$$\rho_s(o) = \mu_s \cdot \langle|\psi_F(o)|^2\rangle . \qquad (2)$$

Dabei ist

$$\mu_s = \chi_P \cdot M \cdot H , \qquad (3)$$

wo χ_P der Paulische Spinbeitrag zur makroskopischen Suszeptibilität pro Masseneinheit, M die Masse eines Atoms und H die angelegte Feldstärke ist.

Aus (1), (2) und (3) erhält man für die Knightverschiebung:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{8\pi}{3} \cdot \chi_P \cdot M \cdot \langle|\psi_F(o)|^2\rangle . \qquad (4)$$

Wäre die Größe $\langle|\psi_F(o)|^2\rangle$ bekannt, dann könnte man aus einer Messung der Knightverschiebung sehr einfach die Paulische Spinsuszeptibilität bestimmen und mit den Werten aus der spezifischen Wärme der Elektronen oder aus der korrigierten Gesamtsuszeptibilität vergleichen.

In der Regel ist $\langle|\psi_F(o)|^2\rangle$ aber nicht zugänglich, und man drückt daher die mittlere Dichte eines Elektrons auf der Fermifläche durch die Dichte des Elektrons im freien Atom aus:

$$\langle|\psi_F(o)|^2\rangle = \xi \cdot |\psi_A(o)|^2 . \qquad (5)$$

Der Proportionalitätsfaktor ξ bleibt unbekannt und wird gewöhnlich gleich 1 gesetzt; dagegen erhält man $|\psi_A(o)|^2$ aus der beobachtbaren Hyperfeinkopplungskonstante a(s) der s-Elektronen eines Atoms:

$$a(s) = \frac{16\pi}{3} \; g_I / \mu_B \; |\psi_A(o)|^2 \qquad (6)$$

mit g_I als g-Faktor des Kerns und μ_B als Bohrschem Magneton.

Durch Einsetzen von (5) und (6) in (4) erhält man die Knightverschiebung K in der Form:

$$K = \frac{\Delta H}{H} = \frac{M}{2 g_I \mu_B} \cdot a(s) \cdot \xi \cdot \chi_P \qquad (7)$$

Anhand dieser Gleichung hat Knight die Verschiebung in kubischen Metallen mit s-Elektronen in einem ausführlichen Artikel diskutiert.[12]

Bei den Übergangsmetallen mit teilweise gefülltem d-Band wird der wesentliche Anteil des Spinparamagnetismus durch die d-Elektronen hervorgerufen. Da diese keine direkte Hyperfeinwechselwirkung mit dem Atomkern besitzen, fehlt der direkte Beitrag zur Knightverschiebung. Eine Austauschkopplung zwischen den d-Elektronen und den s-Elektronen führt jedoch zu einer Polarisation der inneren s-Schalen, die ihrerseits eine Hyperfeinwechselwirkung mit dem Atomkern besitzen. Bei den Übergangsmetallen liefert diese indirekte Hyperfeinwechselwirkung einen negativen Beitrag zur Knightverschiebung[14]. Er ist die Ursache für die negativen Verschiebungen in Platin[15] und Palladium[16].

Für diese beiden Metalle kann man die Gesamtsuszeptibilität $\chi(n_e, T)$ zusammensetzen aus[15,16]:

$$\chi(n_e, T) = \frac{2}{3} \chi_P^{\,s} + \chi_P^{\,d}(n_e, T) + \chi_{vv}(n_e) + \chi_{dia}, \qquad (8)$$

wo T die Temperatur, n_e der Auffüllungsgrad des 4d- oder 5d-Bandes in einer Pd- oder Pt-Legierung, $\chi_P^{\,s}$ und $\chi_P^{\,d}(n_e, T)$ die Paulische Spinsuszeptibilität der s- und d-Elektronen, $\chi_{vv}(n_e)$ die temperaturunabhängige van Vlecksche Bahnsuszeptibilität und χ_{dia} die diamagnetische Suszepti-

bilität der Atomrümpfe ist. Der Faktor $\frac{2}{3}$ bei χ_P^s berücksichtigt die Korrektur um den Landauschen Diamagnetismus: $\chi_L^s = -\frac{1}{3} \cdot \chi_P^s$, wenn $m^* = m$ (effektive Masse = Masse) ist. Wegen der großen effektiven Masse der d-Elektronen kann man den Landauschen Diamagnetismus $\chi_L^d = -\frac{1}{3}\frac{m}{m^*} \cdot \chi_P^d$ gegen den Pauliparamagnetismus der d-Elektronen vernachlässigen.

Die vier Beiträge zur Knightverschiebung der Pt- und Pd-Kernresonanzlinie entstehen aus der Kontaktwechselwirkung der s-Leitungselektronen, aus der Polarisation der inneren s-Schalen durch die Spins der d-Leitungselektronen, aus der Bahnhyperfeinwechselwirkung, die mit dem feldinduzierten Bahnparamagnetismus verbunden ist, und aus der diamagnetischen Abschirmung der Kerne durch die Elektronenhüllen. Der Kontakt- und der Bahnbeitrag bewirken eine positive, der Polarisations- und der Abschirmungsbeitrag eine negative Knightverschiebung ΔH.

Mit den Termen der entsprechenden Suszeptibilitäten lassen sich die Beiträge zur Knightverschiebung[15,16] ausdrücken als

$$K(n_e, T) = \alpha_s \cdot \chi_P^s + \alpha_d \cdot \chi_P^d(n_e, T) + \beta \cdot \chi_{vv}(n_e) + \gamma \cdot \chi_{dia}, \qquad (9)$$

wobei α_s, α_d, β und γ Proportionalitätsfaktoren sind, die einzeln bestimmt werden müssen. Wie bei der Suszeptibilität ist von den 4 Beiträgen zur Knightverschiebung

$$K(n_e, T) = K_s + K_d(n_e, T) + K_{vv}(n_e) + K_{dia} \qquad (10)$$

der Beitrag aus der d-Spinsuszeptibilität der weitaus überwiegende. K_d und χ_P^d hängen darüber hinaus als einzige Größen nennenswert von der Temperatur und von der Auffüllung des d-Bandes ab, so daß beim Auftragen der Suszeptibilität χ gegen die Knightverschiebung K mit T oder n_e als implizitem Parameter eine Gerade entsteht, deren Steigung α_d ist.

2. Messung der magnetischen Suszeptibilität

Bringt man Materie in ein Magnetfeld, so wird sie magnetisch polarisiert und erhält ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ oder die Magnetisierung $\mathfrak{J}$, die als magnetisches Moment pro Volumeneinheit V definiert ist:

$$\vec{\mu} = V \cdot \mathfrak{J} . \tag{11}$$

Für die meisten Stoffe ist die Magnetisierung der Stärke des sie hervorrufenden Feldes $\mathfrak{H}$ proportional:

$$\mathfrak{J} = \varkappa \cdot \mathfrak{H} . \tag{12}$$

$\varkappa$ nennt man Volumensuszeptibilität. Für die Kraftflußdichte $\mathfrak{B}$ gilt:

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi \mathfrak{J} \tag{13}$$

$$\text{oder } \mathfrak{B} = \mathfrak{H} (1 + 4\pi \varkappa). \tag{14}$$

Für feste Substanzen interessiert in der Regel die Massensuszeptibilität χ_g. Wenn ϱ die Dichte des Stoffes

$$\varrho = \frac{m}{V} \tag{15}$$

mit m als Masse ist, dann ist

$$\chi_g = \frac{\varkappa}{\varrho} . \tag{16}$$

Daraus erhält man mit dem Molgewicht M die Molsuszeptibilität eines Stoffes:

$$\chi = \chi_g \cdot M . \tag{17}$$

Gleichung (11) läßt sich unter Verwendung von (12), (15) und (16) umformen zu:

$$\vec{\mu} = \varkappa \cdot V \cdot \mathfrak{H} \tag{18}$$

$$\text{oder } \vec{\mu} = \chi_g \cdot m \cdot \mathfrak{H} . \tag{19}$$

Für ein Mol eines Stoffes erhält man mit (17) und (19)

$$\vec{\mu}_M = \chi \cdot \mathfrak{H} \quad . \tag{20}$$

$\vec{\mu}_M$ ist also das in einem Mol pro Feldstärkeeinheit induzierte magnetische Moment.

In einem inhomogenen Magnetfeld wirkt auf eine Probe mit dem induzierten Moment $\vec{\mu}$ die Kraft $\mathfrak{K}$:

$$\mathfrak{K} = (\vec{\mu} \cdot \text{grad})\, \mathfrak{H}. \tag{21}$$

Ist nur die z-Richtung des Feldes längs der x-Achse inhomogen, so daß die Feldgradienten in der y- und z-Richtung verschwinden, dann ist die Kraft längs dieser Achse:

$$K_x = \mu_x \frac{\partial}{\partial x} H_z = \mu \cdot \frac{dH}{dx}. \tag{22}$$

Zur Messung der Massensuszeptibilität bedient man sich dieser Kraftgleichung, denn mit (19) erhält man

$$K = \chi_g \cdot m \cdot H \cdot \frac{dH}{dx}. \tag{23}$$

In der Regel mißt man die Kraft als scheinbare Gewichtsveränderung der Probe, die beim Anlegen eines geeigneten Magnetfeldes mit konstantem $H \cdot \frac{dH}{dx}$ eintritt. Mit g als Erdbeschleunigung ist dann

$$K = \Delta (m \cdot g), \tag{24}$$

und mit (23) erhält man:

$$\chi_g = \frac{\Delta (mg)}{m \cdot H \cdot \frac{dH}{dx}} \cdot \tag{25}$$

3. Aktivierungsenergie

Ameisensäure zersetzt sich an verschiedenen Metallkatalysatoren zu Kohlendioxid und Wasserstoff:

$$HCOOH \xrightarrow{Kat.} H_2 + CO_2.$$

Für eine solche katalytische Reaktion gilt die Arrheniussche Gleichung[17]:

$$K = K_o \, e^{-q/RT}, \qquad (26)$$

wo K die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, K_o der Häufigkeitsfaktor, q die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur sind.

Die Reaktionsgeschwindigkeit $v = \frac{dp}{dt}$ der katalytischen Reaktion ist durch den Druck p der Ameisensäure und durch K gegeben:

$$v = K \cdot p^r = K_o \, e^{-q/RT} \cdot p^r. \qquad (27)$$

Dabei ist r eine ganze oder gebrochene Zahl größer oder gleich Null, die Ordnung der Reaktion heißt. Beim HCOOH-Zerfall liegt in den höheren Druckbereichen nullte Ordnung vor[18], so daß $v = K \cdot p^o = K$ ist. Setzt man v in (26) ein und logarithmiert, dann ergibt sich

$$\ln v = -\frac{q}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln K_o. \qquad (28)$$

Ln v wird Aktivität genannt. Mißt man also v in Abhängigkeit von T und trägt ln v gegen $\frac{1}{T}$ auf, dann erhält man eine Gerade, wenn eine Reaktion nullter Ordnung vorliegt. Mit der Steigung dieser Arrheniusschen Geraden ist die Aktivierungsenergie q der Reaktion an dem verwendeten Katalysator gegeben.

Die Aktivierungsenergie beeinflussen der geometrische[19] und der elektronische Faktor[20]; dieser hängt bei einem Übergangselement vorwiegend von der Anzahl der d-Löcher des Katalysators ab, jener wird annähernd durch die Kristallstruktur des Katalysators festgelegt.

Für ein gegebenes System ist q eine charakteristische Konstante, während K_o für alle zufälligen Schwankungen und nicht reproduzierbaren Vorgänge verantwortlich ist und Änderungen unterliegen kann.

4. Das System Pd/H_2

a) Zustandsdiagramm

Die Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium ist in zahlreichen Arbeiten untersucht worden[21]. Aus Messungen verschiedener Autoren hat T. R. P. Gibb das Zustandsdiagramm des Systems zusammengestellt[22], das in Abb. 1 wiedergegeben ist. Es zeigt die Isothermenschar p(n) zwischen 80° und 313°C.

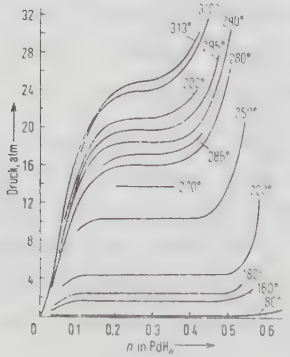


Abb. 1

Abb. 1: Zustandsdiagramm des Systems Pd/H_2, dargestellt durch Isothermenschar zwischen 80 und 313 °C, (nach[22])

Phasengrenzen sind nicht angegeben; man kann sie ungefähr aus der Breite der horizontalen Plateaus abschätzen. Inzwischen liegen darüber genauere Messungen vor[23]. Das System bildet bei höheren Temperaturen eine homogene Lösungsphase; unterhalb des kritischen Entmischungspunktes (295°C; p_{H_2} = 20 atm; n = 0,27) liegen zwei Lösungsphasen, die α- und die ß-Phase, vor und dazwischen das Zweiphasengebiet des α ⟶ ß-Überganges.

Bei der Aufnahme von Wasserstoff weitet sich das kubisch-flächenzentrierte Gitter in der α - und ß-Phase kontinuierlich, beim α ⟶ ß-Übergang sprunghaft um 3,5 %.

Bei Zimmertemperatur sind folgende Gitterkonstanten gemessen worden[24]:

reines Palladium:	3,890 Å
obere Grenze der α-Phase:	3,896 Å
α ⟶ ß-Übergang:	3,894 Å ⟶ 4,025 Å
untere Grenze der ß-Phase:	4,025 Å
ß-Phase $PdH_{0,8}$:	4,07 Å
Grenzformel PdH (linear extrapoliert):	4,11 Å.

b) Der Einbau des Wasserstoffs

Beim Einbau dissoziiert der Wasserstoff in Protonen und Elektronen[21]. Die Elektronen treten in das 4d- und 5s-Band des Palladiums, die Protonen in die Oktaederlücken des fcc-Gitters. Palladiumhydrid weist daher Steinsalzstruktur mit einer hohen Anzahl von Wasserstoffleerstellen auf; seine theoretische Grenzformel ist PdH.

Bei verschwindender Konzentration n, welche ja auch gleich dem Molenbruch der besetzten Oktaederlücken ist, gehorchen Druck und Wasserstoffbeladung dem Sievertsschen Gesetz:

$$\sqrt{p_{H_2}} = K_H \cdot n, \qquad (29)$$

wo K_H eine temperaturunabhängige Konstante ist. Bei mäßiger H-Konzentration bis $n < 0,5$ treten Abweichungen von diesem Gesetz im Sinne einer Druckerniedrigung, bei starken Konzentrationen $n > 0,6$ im Sinne einer Druckerhöhung auf. Es liegen also zwei gegenläufige Effekte vor. Deshalb führte man eine empirische Zusatzfunktion $\Delta\mu_H(n)$ ein. Die thermostatistische Gleichgewichtsbeziehung läßt sich dann formulieren als[21]:

$$RT \ln \sqrt{p_{H_2}} = RT \ln K_H + RT \ln \frac{n}{1-n} + \Delta\mu_H(n) \qquad (30)$$

mit $RT \ln K_H = \mu^o_H - \frac{1}{2}\mu^o_{H_2}$.

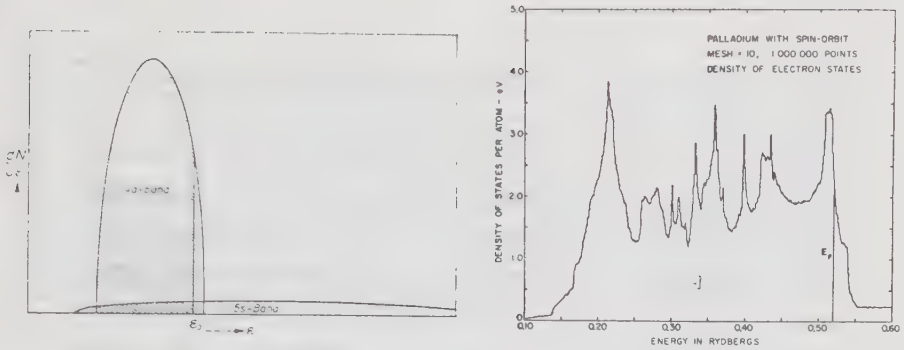
Dabei sind μ^o_H und $\mu^o_{H_2}$ die Standardpotentiale des gelösten bzw. des gasförmigen Wasserstoffs, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Da der gelöste Wasserstoff in Protonen und Elektronen dissoziiert ist, kann man das Überschußpotential $\Delta\mu_H(n)$ in einen Protonenanteil $\Delta\mu_{H^+}$ und einen Elektronenanteil $\Delta\mu_{e^-}$ zerlegen[21] gemäß:

$$\Delta\mu_H(n) = \Delta\mu_{H^+} + \Delta\mu_{e^-} . \qquad (31)$$

Der Protonenanteil ist stets negativ und bewirkt die Druckerniedrigung bei kleinen Konzentrationen, der Elektronenanteil ist stets positiv und bewirkt den gegenläufigen Effekt, nämlich den Steilanstieg des Druckes bei großen Konzentrationen.

c) Der Elektroneneinbau in Palladiumlegierungen

Die Form der Elektronenbänder des Palladiums ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Da das 4d-Band sich über einen schmalen Bereich der Energie ε erstreckt und da es bis zu 10 Elektronen aufnehmen kann, ist seine Zustandsdichte $\frac{dN}{d\varepsilon}$ besonders hoch. Das 5s-Band erstreckt sich über einen viel breiteren Energiebereich, bietet zwei Elektronen Platz und hat daher eine vergleichsweise sehr niedrige Zustandsdichte. Da sich die beiden Bän-



(a) (b)

Abb. 2: Bandstruktur des Palladiums, (a) schematisch, (b) nach[2]

der überlappen, treten, wie de Haas-van Alphen-Messungen[3] gezeigt haben, 0,36 der äußeren Elektronen vom 4d-Band bis zur gemeinsamen Fermikante ins 5s-Band über.

Bei der Aufnahme von Wasserstoff[25] und Bor[26] und beim Legieren mit Silber, Aluminium[27] und anderen Metallen[28] geben die zugeführten Elemente ihre äußeren Elektronen an das gemeinsame 4d- und 5s-Band der Legierung ab. Dadurch wird die von den 0,36 Elektronenlücken im 4d-Band herrührende paramagnetische Suszeptibilität des reinen Palladiums in dem Maße vermindert, wie die Lücken im d-Band aufgefüllt werden. Die an verschiedenen Legierungen erhaltenen Meßergebnisse lassen sich einheitlich als Funktion der Elektronenkonzentration n_e darstellen[10], welche als Zahl der zusätzlich eingebrachten Elektronen je Metallatom definiert ist:

$$n_e = \frac{z_i N_i + z_j N_j}{N_i + N_{Pd}} = z_i x_i + z_j n_j \,. \qquad (32)$$

N_k bedeuten die Anzahl der Atome der Komponente k in der Legierung, z_k ihre Wertigkeit (z.B. $z_{Ag} = 1$; $z_{Al} = 3$; $z_H = 1$); x_i ist der Molenbruch der Substitutionskomponenten i (Metall), n_j der Besetzungsgrad der Oktaederlücken mit der Zwischengitterkomponente j (Wasserstoff und Bor).

Übereinstimmend zeigt sich, daß die Pd-Legierungen ausnahmslos bei Elektronenkonzentrationen von 0,55 bis 0,6 diamagnetisch werden. Das 4d-Band ist demnach nicht mit 0,36 Elektronen, sondern erst mit 0,55 Elektronen ganz aufgefüllt. Zu diesem Schluß führen neben Suszeptibilitätsmessungen auch Messungen der spez. Elektronenwärme[29], des elektrischen Widerstandes[30] und der Isomerieverschiebung der Mössbauerabsorption[31]. Der Widerspruch kann durch ein bewegliches Bändermodell[32,33] überbrückt werden, in welchem sich 4d- und 5s-Band geeignet gegeneinander so verschieben, daß die Anzahl der auffüllbaren 4d-Lücken auf 0,55 erhöht wird.

5. Lokale magnetische Momente

a) Momente in B-Metallen

In den verdünnten Legierungen der Eisenreihe mit Kupfer, Gold und anderen B-Metallen treten lokale magnetische Momente auf. Ihr Entstehen wird mit der von J. Friedel[8,9] entwickelten Theorie des virtuell gebundenen d-Zustandes erklärt.

In den Legierungen geben die Störatome ihre 3d- und 4s-Elektronen an den Fermisee der Matrixsubstanz ab. Die Elektronen bleiben jedoch in der Nähe des Atomrumpfes und schirmen das entstandene Störpotential ab. An die zehn d-Zustände des freien Atoms erinnert ein resonanzverbreitertes zehnfach entartetes virtuell gebundenes d-Niveau des gelösten Atoms. Die Breite w dieses Niveaus hängt von der Fermieenergie E_F der Matrixsubstanz ab und wurde von Friedel zu

$$w \approx \frac{1}{3} \cdot E_F \qquad (33)$$

abgeschätzt. Unter Umständen kann das virtuell gebundene Niveau in zwei je fünffach entartete aufspalten, die den beiden Spinrichtungen entsprechen, und ein magnetisches Moment bilden.

Als Bedingung dafür hat Friedel die Beziehung

$$p \cdot \Delta E \gg w \qquad (34)$$

angegeben. Dabei ist p die Anzahl der d-Elektronen oder d-Lücken beim Zusatzelement, je nachdem, ob die d-Schale weniger oder mehr als halb besetzt ist. ΔE ist die Energiedifferenz eines Paares von d-Elektronen oder Löchern mit parallelen und antiparallelen Spins.

Ist ein in den Fermisee eintauchendes Niveau unaufgespalten, so ist es mit Elektronen beider Spinrichtungen gleichermaßen besetzt, und es ergibt sich ein Zusatz zum Pauliparamagnetismus der Matrixsubstanz. Ist dagegen der Zustand ganz oder teilweise aufgespalten, so entstehen lokale magnetische Momente[34], die einen Curie-Weiss-Paramagnetismus zeigen. Die Größe der effektiven Momente hängt nach (33) von der Fermienergie der Matrix sowie nach (34) von der Besetzung des virtuellen Niveaus mit Elektronen oder Löchern ab.

b) Lokale Momente in Pd-Legierungen

In den festen Lösungen der Eisenreihe in Pd-H- und Pd-Ag-Legierungen treten wie in Cu und Au lokale magnetische Momente auf[10,11,35]. Da die Pd-Ag-Matrix selbst bereits einen erheblichen Paramagnetismus zeigt, ist der Suszeptibilität der lokalen Momente die Suszeptibilität der zugrundeliegenden Legierung überlagert.

Außerdem wird der Matrixbeitrag auch noch verändert, indem die Valenzelektronen der Zusatzatome das 4d-Band der Legierung auffüllen und die Suszeptibilität vermindern. Frieske und Mahnig[10] machten daher folgenden Ansatz:

$$\chi = \chi_B (n_e, T) + x_Z \cdot \chi_Z (n_e, T) \; . \qquad (35)$$

Dabei ist χ die tatsächlich meßbare Gesamtmolsuszeptibilität der Legierung, χ_B die aus Bandanteil und diamagnetischen Anteil bestehende Molsuszeptibilität der Legierung (einschließlich der zulegierten Atome), n_e die Elektronenkonzentration der Legierung nach Gleichung (32), x_Z der Molenbruch des Zusatzelementes und χ_Z der auf ein Mol bezogene Suszeptibilitätsbeitrag der lokalen Momente.

Die Palladiumlegierungen mit Fe, Co und Ni werden unterhalb einer Curietemperatur T_c ferromagnetisch[28], die Legierungen mit Cr und Mn unterhalb einer Néeltemperatur T_N wahrscheinlich antiferromagnetisch[11,35]. Oberhalb T_c gehorchen die lokalen Momente einem Curie-Weiss-Gesetz der Form

$$\chi_Z = \frac{C}{T - \Theta_p(n_e)} \cdot \qquad (36)$$

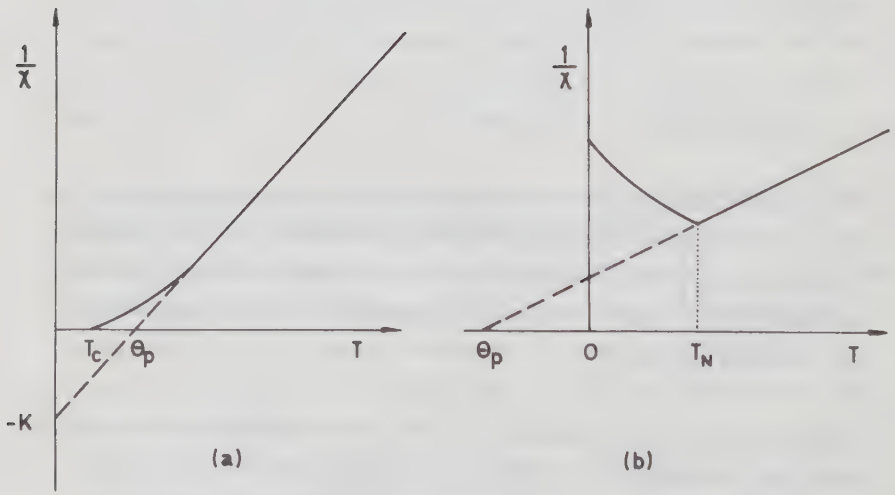


Abb. 3: Reziproke Suszeptibilität gegen Temperatur, (a) für einen Ferromagneten, (b) für einen Antiferromagneten.

Die paramagnetische Curietemperatur Θ_p ist für einen Ferromagneten positiv und etwas größer als T_c, während sie für einen Antiferromagneten negativ ist und nur ungefähr den Wert von T_N hat.

Trägt man $1/\chi_Z$ gegen T auf, so erhält man aus der Steigung der Geraden die reziproke Curiekonstante 1/C und aus den Achsenabschnitten die paramagnetische Curietemperatur Θ_p und die Kopplungskonstante K (Abb. 3).

Aus C berechnet man das effektive magnetische Moment μ_{eff} der gelösten Metallionen gemäß[36]:

$$\mu_{eff} = 2,827 \cdot \sqrt{C}\ \mu_B, \qquad (37)$$

wobei C in $cm^3 mol^{-1} \cdot {}^oK$ einzusetzen ist.

III. EXPERIMENTE

1. Substanzen

a) Palladium und Wasserstoff

Zur Messung der Protonenresonanz wurde PdH_n aus Palladiummohr der Fa. Degussa, Hanau, und aus Wasserstoff der Fa. Linde, München, gebildet. Das wasserstoffaufnahme- und -abgabefähige Palladiummohr hatte laut Firmenangaben einen Pd-Gehalt von 96,76 %, der Rest war Sauerstoff, Feuchtigkeit und evtl. Spuren von Alkalisalzen. Durch Entgasen und Reduzieren mit Wasserstoff wurden der Sauerstoff und die Feuchtigkeit entfernt, so daß die Verunreinigungen des Palladiums nur aus Alkalisalzen bestanden, die bei Kernresonanzmessungen nicht weiter stören. Die Teilchengröße lag bei 0,1 µm = 1000 Å. Der verwendete Wasserstoff war nachgereinigter Wasserstoff mit einem Reinheitsgrad von 99,999 %.

Zur Messung der Palladiumresonanz wurde ein 3 mm dicker, 50 cm langer Pd-Stab von der Fa. Heraeus bezogen. Dieser Stab wurde freundlicherweise bei der Fa. Siemens, München, mit einer Metko-Metallspritzpistole in einen mit Wasser gefüllten Eimer versprüht. Das abfiltrierte und getrocknete Pulver trennte ein 50µ-Sieb. Einen Tag vor Beginn der Kernresonanzexperimente wurden die Kügelchen < 50 µm mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen, um die Oberfläche für die Wasserstoffaufnahme zu aktivieren. Ins Probenrohr abgefüllt, wurden sie schließlich mit wasserfreiem, reinstem Al_2O_3-Pulver der Fa. Degussa auf das 4-fache Volumen verdünnt. PdH_n entstand wieder mit dem nachgereinigten Wasserstoff der Fa. Linde, München. Die Pd-Probe wurde nicht getempert.

b) VI/IX-Legierungen von Mo, W, Rh und Ir

Die Ausgangsmetalle lieferte die Fa. Degussa, Hanau, in Form von Pulvern.

Die einzelnen Legierungsproben stellte freundlicherweise das Metallwerk Plansee, Reutte/Tirol, her. Da das Zusammenschmelzen Schwierigkeiten bereitete, wurden die Legierungen durch Sintern der entsprechenden Pulvergemische über 10 Stunden bei 1700°C unter Argon als Schutzgas hergestellt.

Folgende Proben der Legierungssysteme standen zur Verfügung:

1. Mo-Rh mit 30 und 50 At.-% Mo,
2. W-Rh mit 10, 25, 35, 60 und 99 At.-% W,
3. Mo-Ir mit 25, 30, 50 und 75 At.-% Mo,
4. W-Ir mit 10, 40, 70 und 99 At.-% W.

c) Die Pd-Ag-Legierungsreihen mit Fe- und Cr-Zusätzen

Sämtliche Pd-Ag-Legierungsreihen wurden im Metallaboratorium der Fa. Degussa in Wolfgang bei Hanau hergestellt. Die Proben wurden unter Argon in einem Al_2O_3-Tiegel im Induktionsofen erschmolzen und in eine zylindrische Cu-Kokille von 7 mm Ø vergossen. In dieser Form stellte uns die Fa. Degussa auf sehr entgegenkommende Art und Weise die Proben zur Verfügung.

Um für die magnetische Waage geeignete Substanzmengen abfüllen zu können, wurden die zylindrischen Proben in der Werkstatt des Instituts auf einer Drehbank innerhalb eines Plexiglaszylinders abgedreht und die Späne aufgefangen. Als Drehstahl wurde eine Keramik-Schneidplatte aus Degussit, bezogen von der Fa. Komet, Besigheim , verwendet, damit keine ferromagnetischen Verunreinigungen in die Proben gelangten. Aus demselben Grunde wurde die oberste Schicht der zylinderförmigen Legierungen abgedreht, bevor die zur Messung vorgesehenen Späne gemacht und aufgefangen wurden.

Im einzelnen standen folgende Legierungen zur Verfügung:

1. Die Legierungsreihe Pd-Ag in Schritten von 10 At.-% Ag,

2. Die Legierungsreihe Pd-Ag-$Fe_{1\%}$ in Schritten von 10 At.-% Ag,
3. Die Legierungsreihen Pd-Ag-$Fe_{3\%}$, Pd-Ag-$Fe_{5\%}$ und PdAg-$Fe_{7\%}$ in Schritten von 10 At.-% bis 45,40 und 30 At.-% Ag,
4. Die Legierungsreihe Pd-Ag-$Cr_{2\%}$ in Schritten von 10 At.-% Ag.

2. Apparatur zur Messung der Knightverschiebungen in PdH_n

Zur Messung der Knightverschiebung der Protonen- und Palladiumlinie in Palladiumwasserstoff wurde zu dem vorhandenen Kernresonanzspektrometer eine Apparatur gebaut, die es ermöglichte, am Meßort die Palladiumprobe einer definierten H_2-Atmosphäre auszusetzen und Palladiumhydrid zu bilden. Diese Apparatur bestand aus einem Manometerteil, einer Wasserstoffversorgung und einer Vakuumapparatur.

a) Das Kernresonanzspektrometer

Das NMR-Spektrometer DP 60 ist ein Gerät der Fa. Varian, Palo Alto, Kalifornien, USA. Es wird als Breite-Linien-Spektrometer verwendet. Der 12-Zoll-Magnet liefert mit der Stromversorgung vom Typ V 2100 B bei einem Spaltabstand von 1,5 Zoll Felder bis zu 15500 G. Das Gerät arbeitet mit der Modulationseinheit vom Typ 4250 B, dem Look-in-Verstärker vom Typ V 4270 B und der das Magnetfeld steuernden Einheit vom Typ "Fieldial Mark II". Als Sendereinheit steht der zwischen 2 und 16 MHz variable Sender vom Typ V 4210 A zur Verfügung, dessen Frequenzen sich mit Hilfe eines Quarz-Oszillators quarzstabil synchronisieren lassen. Beim Messen der Knightverschiebung der Pd-Linie hielt der Oszillator mit einem Steckquarz von 2,76 MHZ den variablen Sender auf dieser Frequenz. Für die Protonenresonanz bei 60 MHz ist ein Festsender vom Typ V 4311 mit dem dazu passenden Probenkopf für Breite Linien vorhanden. An die Probenköpfe kann man die Temperaturregeleinrichtung "NMR-Heater Control Unit" anschließen und Temperaturen zwischen -180° und $+150^{\circ}$C für die Proben einstellen.

b) Der Manometerteil

Der Manometerteil ist aus Duranglas gefertigt. Er verbindet ein Quecksilbermanometer, die Wasserstoffversorgung und die Vakuumapparatur mit dem Probenraum, so daß man die Pd-Probe definierten H_2-Drucken aussetzen kann. Abb. 4 zeigt den Manometerteil mit dem Probenraum in einer schematischen Darstellung, wo die verwendeten Symbole dem Leybold-Katalog entnommen sind. Die Abkürzungen bedeuten: PR = Probenraum; M_1 = LKB-Vakuummeßröhre; M_2 = Quecksilbermanometer für Drucke bis 760 Torr; S_1 = Schliff NS 7,5 zum Einsetzen von M_1; S_2 und S_7 = NS 14,5-Schliffverbindungen; S_3-S_6 = NS 19-Schliffverbindungen; MS_1 = Leybold-Metallschlauch, 50 cm lang; MS_2 = Leybold-Metallschlauch, 100 cm lang; H_1 und H_5 = 8 mm-Hochvakuum-Sackhähne; H_2 und H_3 = 2 mm-Hochvakuum-Sackhähne; H_4 = 3 mm-Hochvakuum-Eckhahn; WV = Wasserstoffversorgung: VA = Vakuumapparatur.

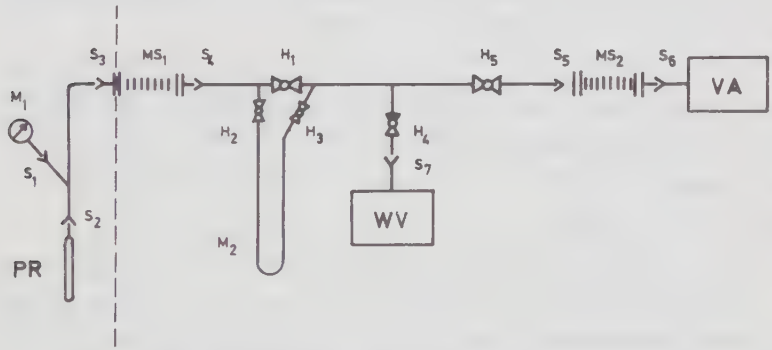


Abb. 4: Der Manometerteil (schematisch)

c) Die Wasserstoffversorgung

In Abb. 5 ist die Wasserstoffversorgung schematisch wiedergegeben. Die Teile sind: H_2 = Wasserstoffflasche; FDM = Feindruckminderer; KFM = Kapselfedermanometer bis 250 mm WS; S_7, S_8 und S_9 = NS 14,5-Schliffverbindungen; H_6 und H_7 = 3-Wege-Hähne, 2,5 mm; G = Gasbehälter aus Duranglas von

1 l Inhalt; WF = Waschflasche, mit konz. Schwefelsäure angefüllt; MT = Manometerteil.

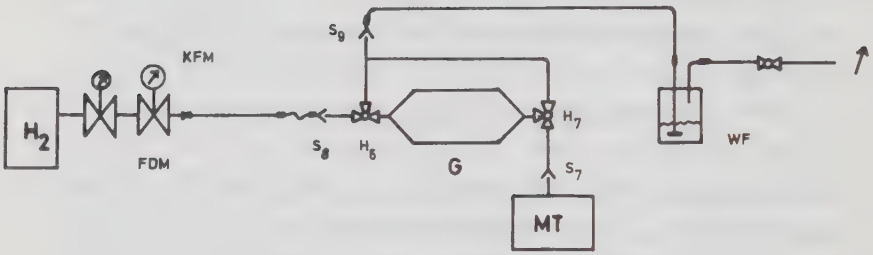


Abb. 5: Die Wasserstoffversorgung (schematisch)

Die Anordnung gestattet es, das Gasgefäß vom Manometerteil her zu evakuieren, mit Wasserstoff zu spülen und Wasserstoff in ein Vakuum des Probenraumes einzulassen, ohne dabei in der Zuleitung von der Wasserstoffflasche zum Gasbehälter einen Unterdruck zu erzeugen.

Zwischen dem Hahn H_4 des Manometerteils und dem Hahn H_7 des Gasgefäßes entsteht durch Zusammensetzen der beiden Teile am Schliff S_7 ein Dosiervolumen, das klein ist und mit dem man begrenzte Mengen H_2 in den Probenraum einlassen kann.

d) Die Vakuumapparatur

Es wird eine übliche Vakuumapparatur[6] mit einer Vorpumpe VP2 und einer Quecksilberdiffusionspumpe Q 14 der Fa. Leybold verwendet. Bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff beträgt das Ausgangsvakuum 10^{-5} Torr. Als Vakuummeßgerät dient ein LKB-Gerät der Firma LKB-Produkter, Stockholm, Typ LKB-3294 B.

3. Magnetische Waage

Die Suszeptibilität der Proben wird mit einer magnetischen Waage gemessen[6,25], die ähnlich einer von Mulay und Keys angegebenen ist[37]. Sie arbeitet nach der Faraday-Methode mit Gradientenpolschuhen nach Heyding, Taylor und Hair[38] und mit Quarzspiralfedern als Waage.

a) Der Magnet

Die Maße der für 4 Zoll Ø berechneten Polschuhe[38] wurden linear auf 85 mm Ø verkleinert, damit sie auf einen bereits vorhandenen Magneten paßten. Sie sind im Rahmen der vorangegangenen Arbeit[6] von der Werkstatt des Hauses angefertigt worden. Der optimale und auch eingestellte Spaltabstand beträgt 25 mm. Die Spulen tragen 32500 Windungen und erzeugen bei einer erreichbaren Stromstärke von 400 mA ein Feld von etwa 5000 G.

Der Bereich konstanter Magnetfeldkraft $H \cdot \frac{dH}{dx}$ auf die Probe hat bei 400 mA innerhalb eines Fehlers von 0,2 % eine Länge von 2 mm.

b) Die Federwaage

Die Federwaage besteht aus vier aneinandergehängten Quarzfedern, die zusammen eine Empfindlichkeit von 60 cm/g und eine Belastbarkeit von 1100 mg besitzen. Das Probengefäß ist ebenfalls aus Quarz, zylindrisch von 6,5 cm Ø und 9 mm Höhe und über einen dünnen, 30 cm langen Quarzfaden an die Federn angehängt. Der Ausschlag der Federwaage wird mit einem Kathetometerfernrohr beobachtet, das mit einem Schraubenokularmikrometer ausgerüstet ist. Es können noch Längenänderungen von 0,0025 mm festgestellt werden.

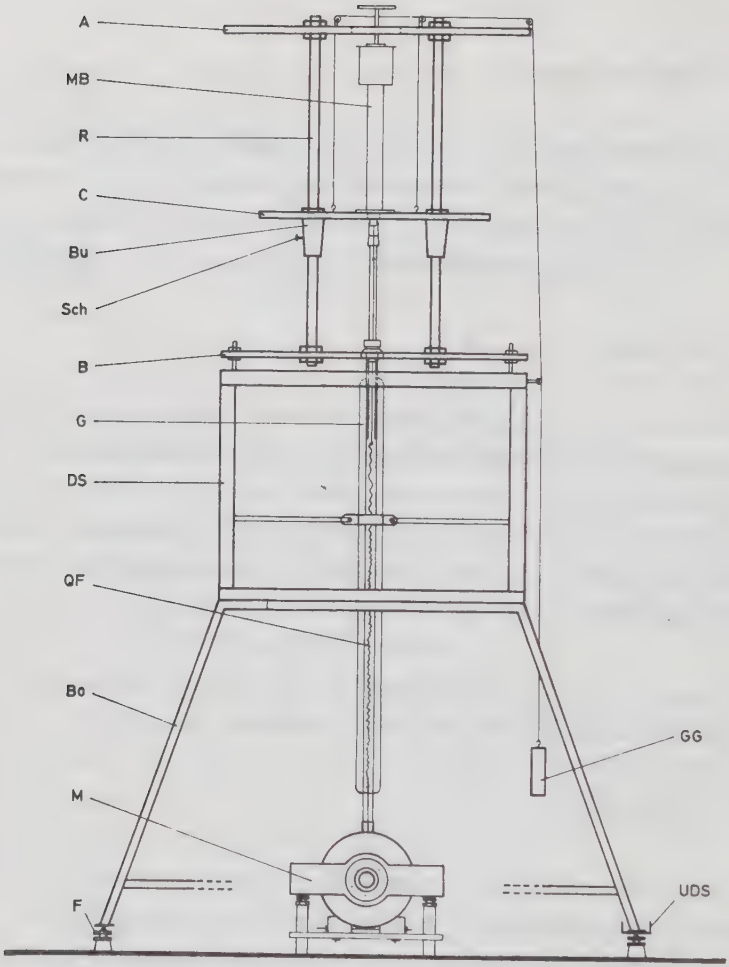


Abb. 6: Magnetische Waage. A, B, C: Plexiglasplatten; MB: gefaßter Metallbalg; R: Führungsrohr für C und MB; Bu: Führungsbuchse; Sch: Feststellschraube für C, MB und QF; G: ausziehbares, thermostatisiertes Glasrohr für QF: DS: Aufsatz aus Dexionschienen; QF: 4 Quarzspiralfedern; Bo: 4-füßiger Bock aus Bandeisen; M: Magnet; F: 3 in der Höhe verstellbare Füße; GG: Gegengewicht zu MB und C; UDS: U-förmige Dexionschiene, in der zwei Füße des Bockes stehen; dadurch Dreipunktauflage auf F.

c) Der Wägeraum

Die Federwaage ist an dem Blindflasch eines Metallbalges aufgehängt. Der Balg kann 13 mm gestreckt und 37 mm zusammengedrückt werden, so daß man die Lage der Probe auch unter Vakuum vertikal verstellen kann. Das Glasrohr, in welchem der Federsatz hängt, ist von einem Kühler umgeben und wird auf 25°C thermostatisiert, um Empfindlichkeitsänderungen durch Temperaturschwankungen[39] zu vermeiden. Das einseitig geschlossene Glasrohr des Probenraumes zwischen den Polschuhen ist ebenfalls mit einem Kühler versehen, der an einen Thermostaten geschlossen ist. Auf diese Weise kann man Probentemperaturen zwischen 15°C und 150°C einstellen.

Der Wägeraum, in welchem die Federwaage mit dem Probengefäß hängt, setzt sich aus dem Metallbalg, dem durch eine Quetschverbindung um 50 cm ausziehbaren Glasrohr des Federsatzes und dem Glasrohr des Probenraumes vakuumdicht über Schliffverbindungen zusammen. Die ganze Anordnung (Abb. 6) ist in einem Gestell befestigt, das über dem Magneten steht und mit dessen verstellbaren Füßen man die Lage der Probe zwischen den Polschuhen horizontal justieren kann.

d) Eichung der magnetischen Waage

Vor den eigentlichen Messungen wurde die magnetische Waage mit Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, p.A. von der Fa. Merck, Darmstadt, neu geeicht. Als Eichwert ist der von Figgis[40] gemessene Wert der Grammsuszeptibilität von $6,05 \cdot 10^{-c}$ cm^3/g genommen worden. Damit erhält man für reines Pd als Suszeptibilität bei 20°C $5,26 \cdot 10^{-6}$ cm^3/g, was mit dem Wert nach Foëx[36] bis auf 0,2 % übereinstimmt.

Nach Gleichung (25) ist χ_g gegeben durch

$$\chi_g = \frac{\Delta mg}{m \cdot H \frac{dH}{dx}}$$

oder $$\chi_g = C \cdot \frac{x}{m},$$

wo x die Auslenkung der Federwaage beim Einschalten des Magnetfeldes, m die Masse der Probe und C eine Konstante der Apparatur ist. Der Ausschlag x wird im Fernrohr in Skalenteilen Skt des Schraubenokularmikrometers abgelesen; m wird in mg angegeben; C hat dann die Einheit $10^{-6}\ \frac{cm^3}{g} \cdot \frac{mg}{Skt}$, so daß χ_g in $10^{-6}\ \frac{cm^3}{g}$ herauskommt.

Da neben der Position der Probe im Magnetfeld[6] auch die Probenhöhe einen Einfluß auf das Meßergebnis hat[41], ist die Waage für verschiedene Probenhöhen jeweils an der Stelle der maximalen Magnetfeldkraft ($H \cdot \frac{dH}{dx}$) geeicht worden, um die systematischen Fehler möglichst weit herunterzudrücken. In dem Bereich des Maximums von $H \frac{dH}{dx}$ liegt bei den verwendeten Polschuhen auch der Bereich, wo $H \frac{dH}{dx}$ konstant ist[38].

Kupfersulfatproben verschiedener Höhe h sind bei 6 Stromstärken I vermessen worden. Daraus ergibt sich mit dem χ_g-Wert von $6,05 \cdot 10^{-6}\ cm^3/g$ eine Tabelle (Tab. 1) von Eichkonstanten. In der letzten Spalte der Tabelle 1 ist die Mitte des Bereiches konstanter Magnetfeldkraft in Skalenteilen Skt des Okularmikrometers angegeben.

Tabelle 1

I(mA) / h(mm)	400	300	200	150	125	100	$(H \cdot \frac{dH}{dx})_{max}$ (Skt)
0,25	2,385	4,15	9,25	16,15	23,3	36,0	350
2	2,39	4,16	9,275	16,20	23,37	36,2	300
4	2,40	4,18	9,32	16,29	23,5	36,7	200
6	2,415	4,21	9,39	16,43	23,7	37,2	100
8	2,435	4,25	9,49	16,50	24,0	38,5	0

Je nach Probenhöhe und Stromstärke kann der Tabelle 1 die entsprechende Eichkonstante C und der Meßort HdH/dx entnommen werden.

e) Korrekturen und Fehler

Der diamagnetische Ausschlag a des Probengefäßes muß von jedem Meßwert abgezogen werden. Er nimmt an den verschiedenen Stellen x und für die verschiedenen Stromstärken I unterschiedliche Werte an, die in Tabelle 2 in Skt des Okularmikrometers aufgeführt sind.

Tabelle 2

x (Skt) \ I(mA)	400	300	200	150	125	100
400	34,25	19,75	8,87	5,25	3,75	2,25
300	34,75	20,0	9,0	5,25	3,75	2,25
200	35,25	20,25	9,12	5,37	3,75	2,25
100	35,75	20,5	9,25	5,37	3,75	2,25
0	36,25	20,75	9,37	5,5	3,75	2,25

Jede Substanz kann ferromagnetisch verunreinigt sein. Die Verunreinigungen werden korrigiert, indem man χ_g als Funktion von H mißt, gegen 1/H aufträgt und für $H = \infty$ extrapoliert[42]. Je nach dem Grad der Verunreinigung erhält man eine mehr oder weniger geneigte Gerade. Da die Feldstärke proportional zur Magnetstromstärke I ist, genügt es, χ_g gegen 1/I aufzutragen.

Die Meßgenauigkeit der magnetischen Waage wird durch Eich- und Meßfehler begrenzt. Der Eichfehler beläuft sich auf 0,5 %; er verschiebt die Absolutwerte der Meßergebnisse in einheitlicher Weise. Der Meßfehler wird in der Streubreite der Meßergebnisse sichtbar, die bei den verschiedenen Magnetstromstärken erzielt werden. Er erreicht zwischen 300 und 400 mA 0,3 %, beim Auftreten ferromagnetischer Verunreinigungen ist er größer.

IV. ERGEBNISSE

1. Knightverschiebungen in PdH_n

a) Die Knightverschiebung der ^{105}Pd-Linie in α-PdH_n

Die Verschiebung der Palladiumlinie in α-Palladiumwasserstoff ist bei $75^{\circ}C$ gemessen worden. Da kein Pd-Standard existiert[15], gegen den man die Verschiebung messen kann, mußte die Resonanzfeldstärke angegeben werden, wie sie durch Einstellen und Ablesen des "Fieldial Mark II" und aus der Lage der Linie im Spektrum erhalten wurde.

Voraussetzung für diese Art des Vorgehens ist hohe Konstanz und gute Reproduzierbarkeit des mit dem "Fieldial" eingestellten H_o-Feldes. Ein Test auf diese Eigenschaften waren die vorangegangenen Messungen der Protonenlinie in ß-PdH_n. Es zeigte sich, daß das H_o-Feld von 14092 G innerhalb von 4 Wochen nur um 1 Gauss wanderte und daß die Reproduzierbarkeit des H_o-Feldes zum Einstellwert des Fieldial nach Abschalten und wieder Einschalten des NMR-Gerätes mit einem Fehler von 1 Gauss behaftet war. Da das Gerät während der Pd-Resonanzmessungen durchlief und da der am Fieldial abgelesene H_o-Wert noch mit dem Wert der vorangegangenen Protonenresonanz von 14092 G bei 60 MHz korrigiert wurde, kann man mit einem Fehler des Absolutwertes des H_o-Feldes von etwa 2 G rechnen.

Das Signal/Rausch-Verhältnis wurde durch Addition und Zeitmittelung von 16 bis 25 Signalen (zum Phasenübergang hin bis zu 169 Signalen) in dem Speicher C 1024 der Fa. Varian auf 2 : 1 bis 3 : 1 gesteigert. Durch Auftreten des "Kartoffel-Effektes (potatoe effect)[43]" an dem vorhandenen Probenkopf ergab die Nullinie des Signals keine waagerechte, sondern eine schräg nach oben verlaufende Gerade. Eine typische zeitgemittelte Pd-Linie in α-PdH_n, die wie alle anderen Linien zweimal hintereinander durch-

fahren und gespeichert wurde, ist in Abb. 7 wiedergegeben.

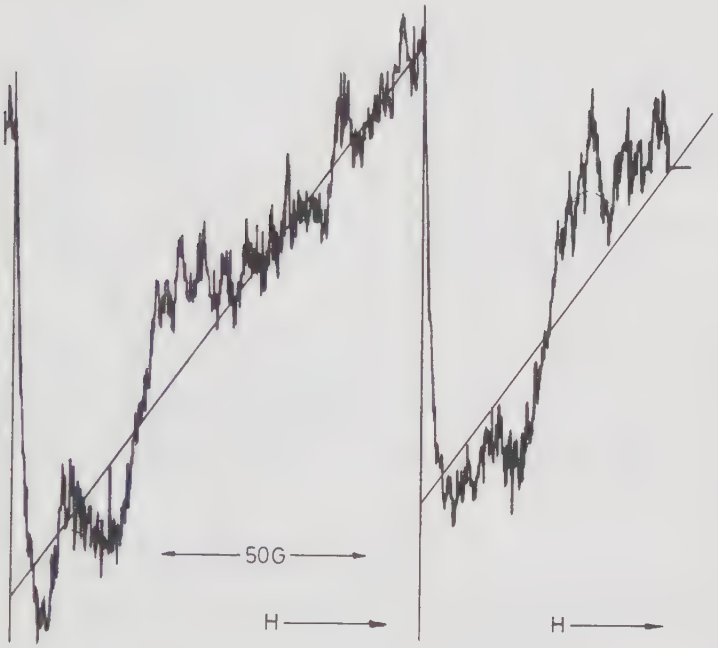
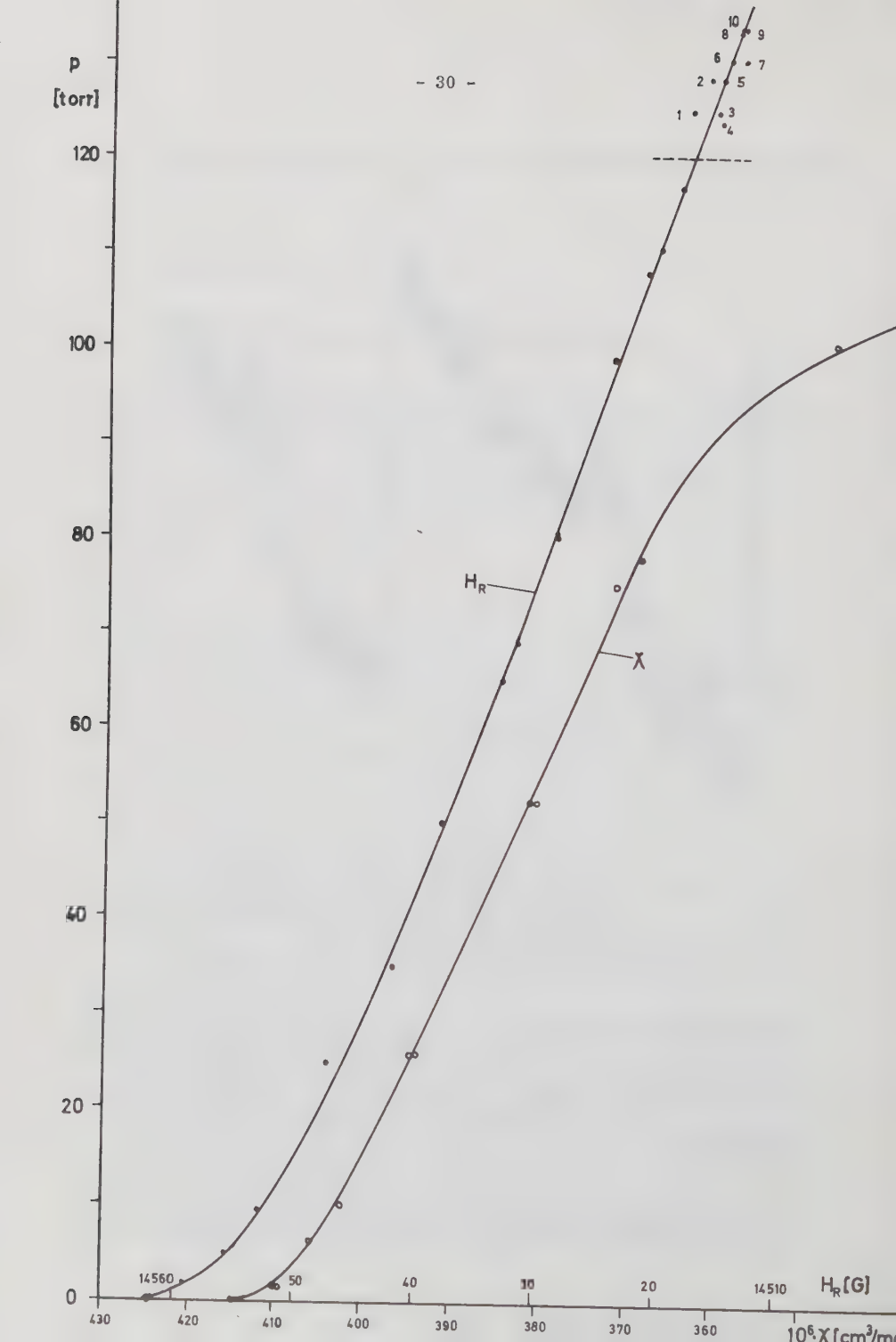


Abb. 7: Pd-Absorptionssignal in α-PdH_n unter 50 Torr H_2-Druck bei 75°C, 16-mal addiert (Drift der Nullinie durch potatoe-effect bedingt)

Die Pd-Linien sind als Absorptionssignale mit folgender Einstellung des NMR-Spektrometers aufgenommen worden: Senderfrequenz (2,7620 $\pm$ 0,00001) MHz; HF-Feldstärke bei 100 μA x 10; Modulationsfrequenz 80 Hz; Modulationsamplitude 4000; Empfängerverstärkung 5; Look-in-Verstärkung 8000; Zeitkonstante 3 sec; Fieldialeinstellung: 100 G in 2,5 min; Schreiberzeit 1000 sec.

Abb. 8 zeigt die Meßergebnisse. Die Änderung der Resonanzfeldstärke H_R


p
[torr]
120
100
80
60
40
20
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
H_R
X
14560
50
40
10
20
14510
H_R[G]
430
420
410
400
390
380
370
360
$10^6 \cdot X$ [cm³/mo

der Pd-Linie ist als Funktion des Wasserstoffdruckes p dargestellt.

Nach jeder Wasserstoffzugabe in den Probenraum sank der H_2-Druck während der ersten Stunde um etwa 1,5 Torr durch die H-Aufnahme des Pd-Pulvers; danach fiel der Druck wesentlich langsamer. Mit der Aufnahme der Meßpunkte wurde deshalb erst eine Stunde nach jeder H_2-Zugabe abgewartet. Zwischen 123 und 125 Torr setzte der $\alpha \longrightarrow$ ß-Phasenübergang ein. Der H_2-Druck sank hier innerhalb der ersten Stunde nach jeder Druckerhöhung um 5 bis 17 Torr, dann wurde die H-Aufnahme deutlich langsamer. Mit der Messung wurde auch hier zunächst eine Stunde abgewartet.

Die Pd-Resonanz konnte noch ein kleines Stück in den Phasenübergang hinein verfolgt werden, bis die Linie im Rauschen unterging. In Abb. 8 ist der Beginn des Phasenübergangs durch einen waagerechten Strich markiert. Die Reihenfolge der Meßpunkte im Übergangsgebiet ist durch die beigeschriebenen Zahlen angegeben.

Der Fehler beim Bestimmen der Resonanzfeldstärke aus den Spektren beträgt $\pm$ 1,0 G im Gebiet der α-Phase und 1,5 G im Gebiet des Phasenübergangs. Die Linienbreite nahm entlang der $p(H_R)$-Kurve von (14,5 $\pm$ 1) G bei 10^{-4} Torr auf (17,5 $\pm$ 1,5) G bei 134 Torr H_2-Druck zu.

In Abb. 8 ist neben der Resonanzfeldstärke H_R als zweite Kurve die Molsuszeptibilität χ gegen den H_2-Druck p aufgetragen, wie sie an Pd-Mohr in der vorangegangenen Arbeit[6,25] gemessen wurde.

Aus der $p(H_R)$- und der $p(\chi)$-Kurve läßt sich die Knightverschiebung bzw. die Resonanzfeldstärke als Funktion der Suszeptibilität mit p als implizitem Parameter darstellen, was in Abb. 9 geschehen ist. Bis 80 Torr Wasser-

---

Abb. 8: Pd-Resonanzfeldstärke bei 2,762 MHz und Suszeptibilität von α-PdH_n als Funktion des H_2-Druckes bei 75°C

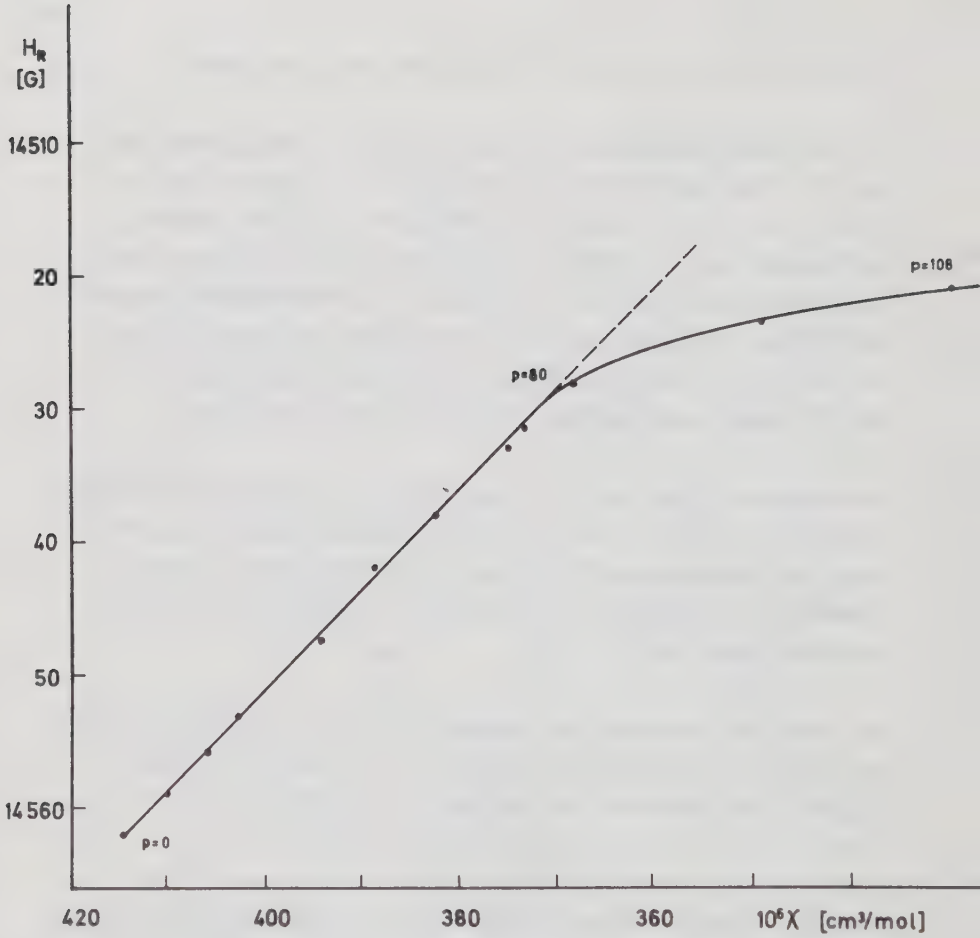


Abb. 9: Pd-Resonanzfeldstärke gegen Suszeptibilität in α-PdH_n bei 75°C

stoffdruck sind H_R und χ linear; dann fällt jedoch die Suszeptibilität des Pd-Mohrs viel stärker zum Phasenübergang hin ab als die Knightverschiebung der massiven Pd-Kügelchen, die ihre Tendenz beibehalten. Das kann auf das unterschiedliche Verhalten der beiden Palladiumproben zurückzuführen und damit zu begründen sein, daß der Phasenübergang zum diamagnetischen ß-PdH_n beim Pd-Mohr nicht sehr scharf ist und bereits bei

80 Torr einsetzt, während die Pd-Resonanz in α-PdH_n von der Bildung der ß-Phase unbeeinflußt bleibt.

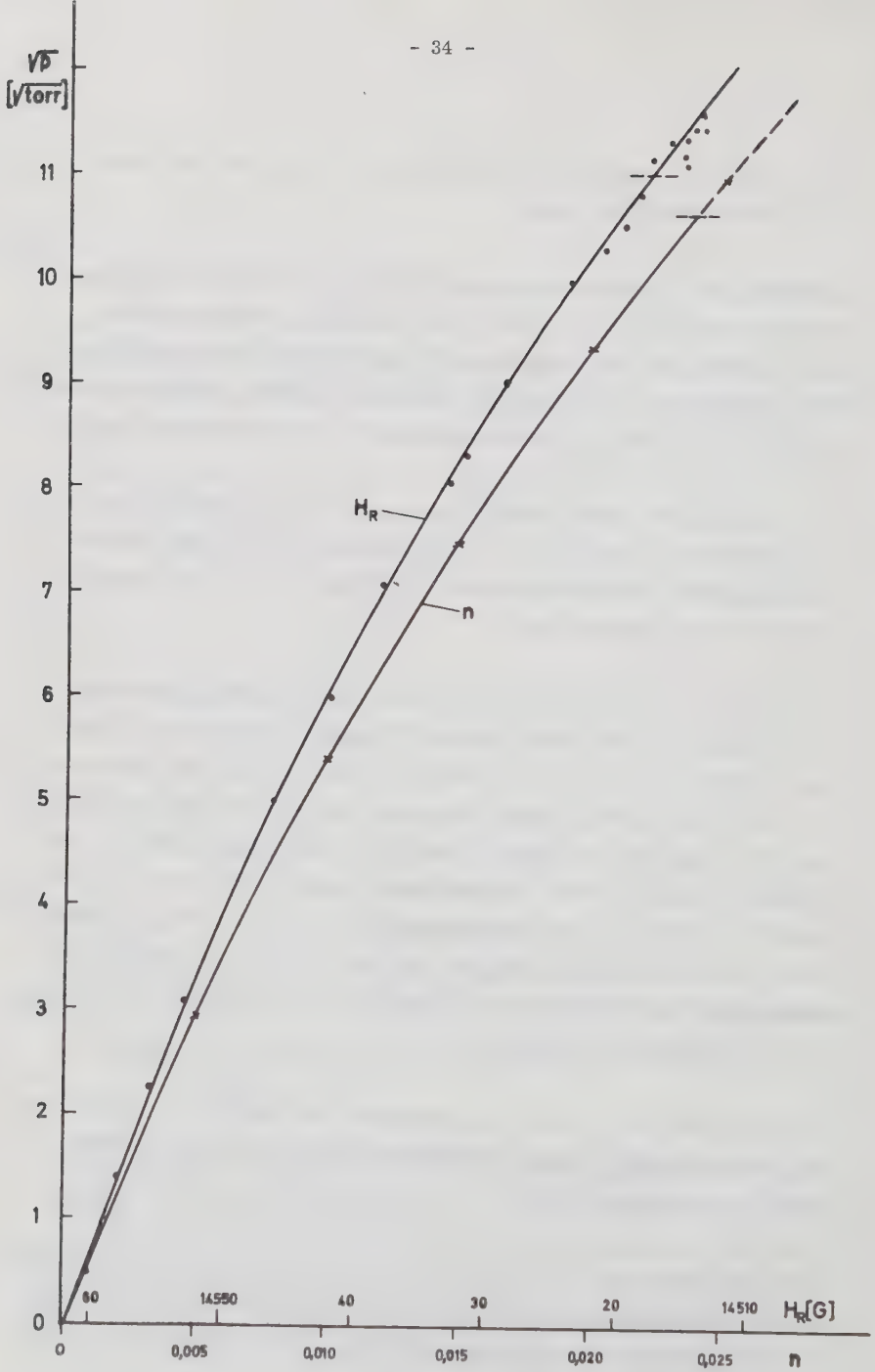
Meßergebnisse an Palladiumwasserstoff werden gewöhnlich[24] als Funktion der Wasserstoffbeladung n, welche gleich der Elektronenkonzentration n_e nach Gleichung (32) ist, beschrieben. Da die kontinuierlich durchgeführten NMR-Experimente ein Abwägen der Probe nicht zuließen, mußte die Wasserstoffbeladung über den H_2-Druck aus anderen Messungen bestimmt werden.

Der Gleichung (29) folgend, sind in Abb. 10 die Pd-Resonanzfeldstärke und die Quadratwurzel aus dem H_2-Druck gegeneinander aufgetragen. Daneben wurde die Druck-Beladungskurve aus einer Arbeit von Wicke und Nernst[23] in die Abbildung aufgenommen.

Um aus der p(n)-Kurve[23] die Beladung entnehmen zu können, mußte noch geklärt werden, ob die Drucke bei der Pd-Resonanz Gleichgewichtsdrucke sind. Deshalb wurde nach der H_2-Zugabe bei 82 Torr zunächst wie bei allen anderen Meßpunkten 1 Stunde abgewartet, während der Druck von 82 auf 80,5 Torr sank. Das Resonanzfeld betrug bei diesem Druck 14528,4 G. Anschließend wurde 3 weitere Tage abgewartet; danach hatte sich der H_2-Druck auf 69 Torr erniedrigt und die Resonanzfeldstärke sich auf 14531,4G wieder erhöht. Beide Punkte liegen auf dem Kurvenzug der Abb. 12. Durch Druckerhöhung auf den alten Druck von 82 Torr bzw. 81,25 Torr reproduzierte sich die Resonanz bei 14528,4 G.

Daraus und aus der Konstanz der Linienbreite muß geschlossen werden, daß die Drucke der $p(H_R)$-Kurve Gleichgewichtsdrucke für die bei der NMR erfaßten α-PdH_n-Bereiche sind.

Man erhält daher die Abb. 11 aus der Abb. 10, indem man jedem Meßpunkt der Resonanzkurve den entsprechenden Wert der Beladungskurve bei konstantem Druck zuordnet. Die Knightverschiebung ist der Wasserstoffkonzentration


√p [√torr]
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
H_R
n
60
14550
40
30
20
14510
H_R[G]
0
0,005
0,010
0,015
0,020
0,025
n

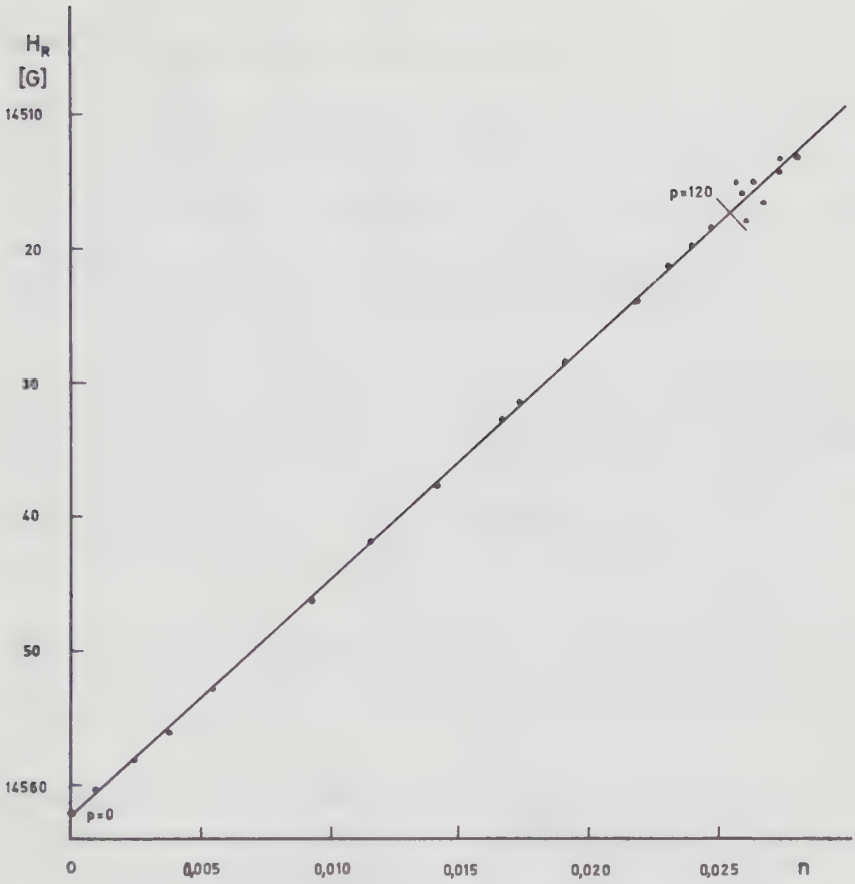
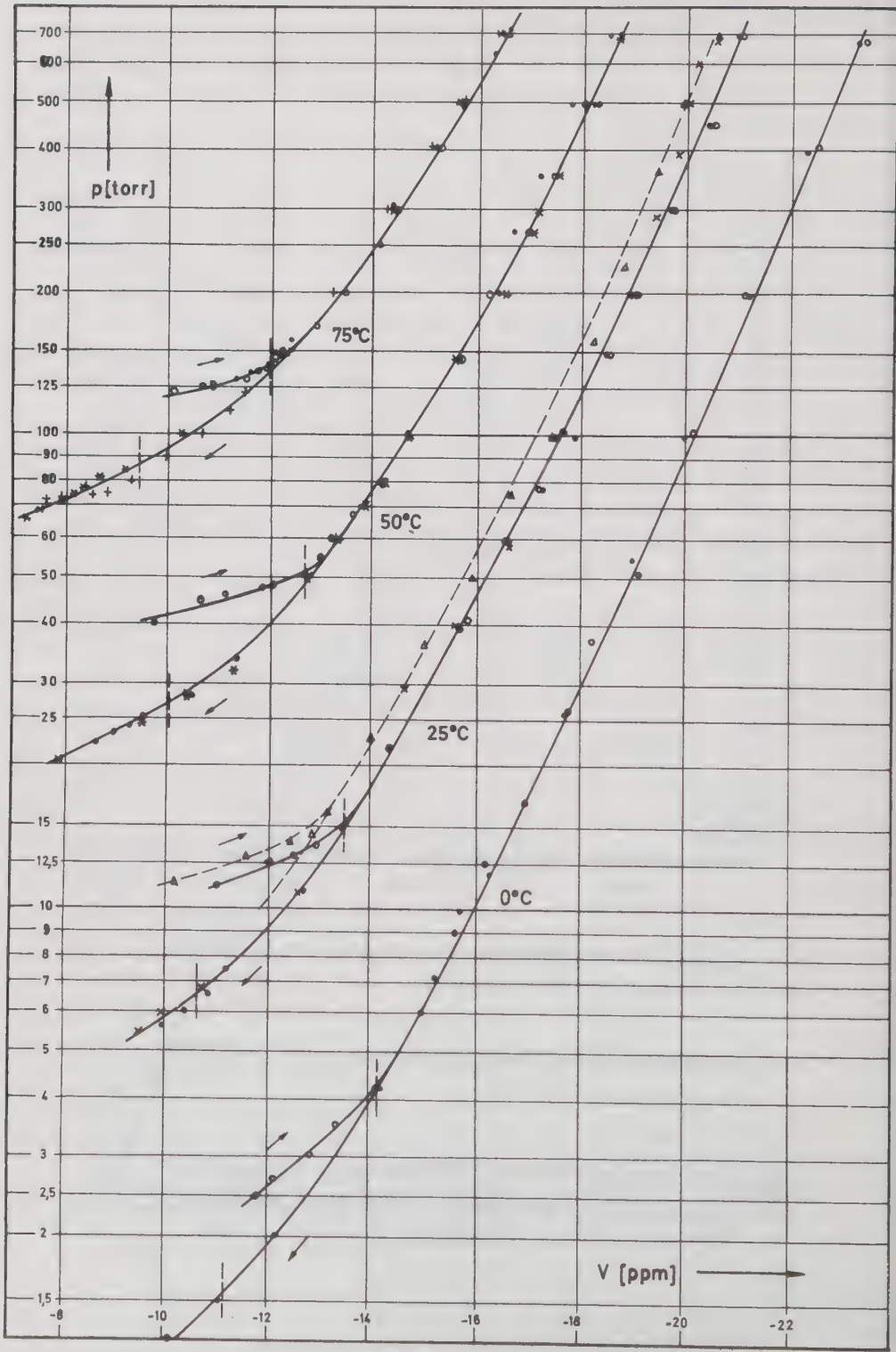


Abb. 11: Pd-Resonanzfeldstärke als Funktion der H-Beladung bei 75°C und 2,762 MHz

der α-Phase bis in den Phasenübergang hinein exakt proportional.

Abb. 10: Pd-Resonanzfeldstärke und H-Beladung in Abhängigkeit vom H_2-Druck bei 75°C (Beladungskurve nach Wicke und Nernst[23])


p[torr]
700
600
500
400
300
250
200
150
125
100
90
80
60
50
40
30
25
15
12,5
10
9
8
7
6
5
4
3
2,5
2
1,5
75°C
50°C
25°C
0°C
V [ppm]
-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20
-22

b) Die Knightverschiebung der Protonenlinie in ß-PdH_n

Die Protonenlinie von ß-Palladiumwasserstoff ist bei 0^o, 25^o, 50^o und 75^oC in dem Druckbereich von 0 bis 700 Torr untersucht worden. Als innerer Standard, gegen den die Linienverschiebung gemessen wurde, diente ein Schmelzröhrchen von 1,5 mm ø, das mit einer wässrigen Lösung von $MnSO_4$ abgeschmolzen worden war. Der Standard steckte in der Mitte des mit Pd-Mohr und Al_2O_3 gefüllten Probenrohres.

Sämtliche Meßpunkte wurden mit der folgenden Einstellung des NMR-Spektrometers aufgenommen: Frequenz des Festsenders 60 MHz; HF-Amplitude bei 30 db; Modulationsfrequenz 80 Hz, Modulationsamplitude 10, Empfängerverstärkung 3, Look-in-Verstärkung 1600; Zeitkonstante 0,3 sec; Fieldialeinstellung 500 mG in 2,5 min; Schreiberzeit 1000 sec.

In Abb. 12 sind die Meßergebnisse wiedergegeben. Die Kurven wurden aufgenommen, indem nur volle H-Absorptions- oder H-Desorptionszweige von 10^{-4} Torr beginnend bis 700 Torr H_2 oder umgekehrt durchlaufen wurden.

Außerhalb des Phasenübergangs wurde nach jeder Wasserstoffzugabe oder -abnahme 10 min. gewartet, bis sich das Gleichgewicht des Systems H_2/PdH_n neu eingestellt hatte. Der Druck sank dabei um 0 bis 0,25 Torr. Die Wartezeit genügte, denn der H_2-Druck änderte sich auch durch Abwarten der nächsten 24 Stunden nicht mehr. Innerhalb des Phasenübergangs wurde der Druck je nach Temperatur zwischen 5 und 10 Torr erhöht oder erniedrigt. Nach 15 min. stellte sich dann etwa der alte Phasenübergangsdruck wieder ein. Die Phasenübergänge wurden mit 8 bis 14 solcher Druckänderungen vollzogen (siehe Abb. 15).

Abb. 12: Die Verschiebung der Protonenlinie von ß-PdH_n gegen Wasser in Abhängigkeit vom H_2-Druck, aufgenommen bei 60 MHz

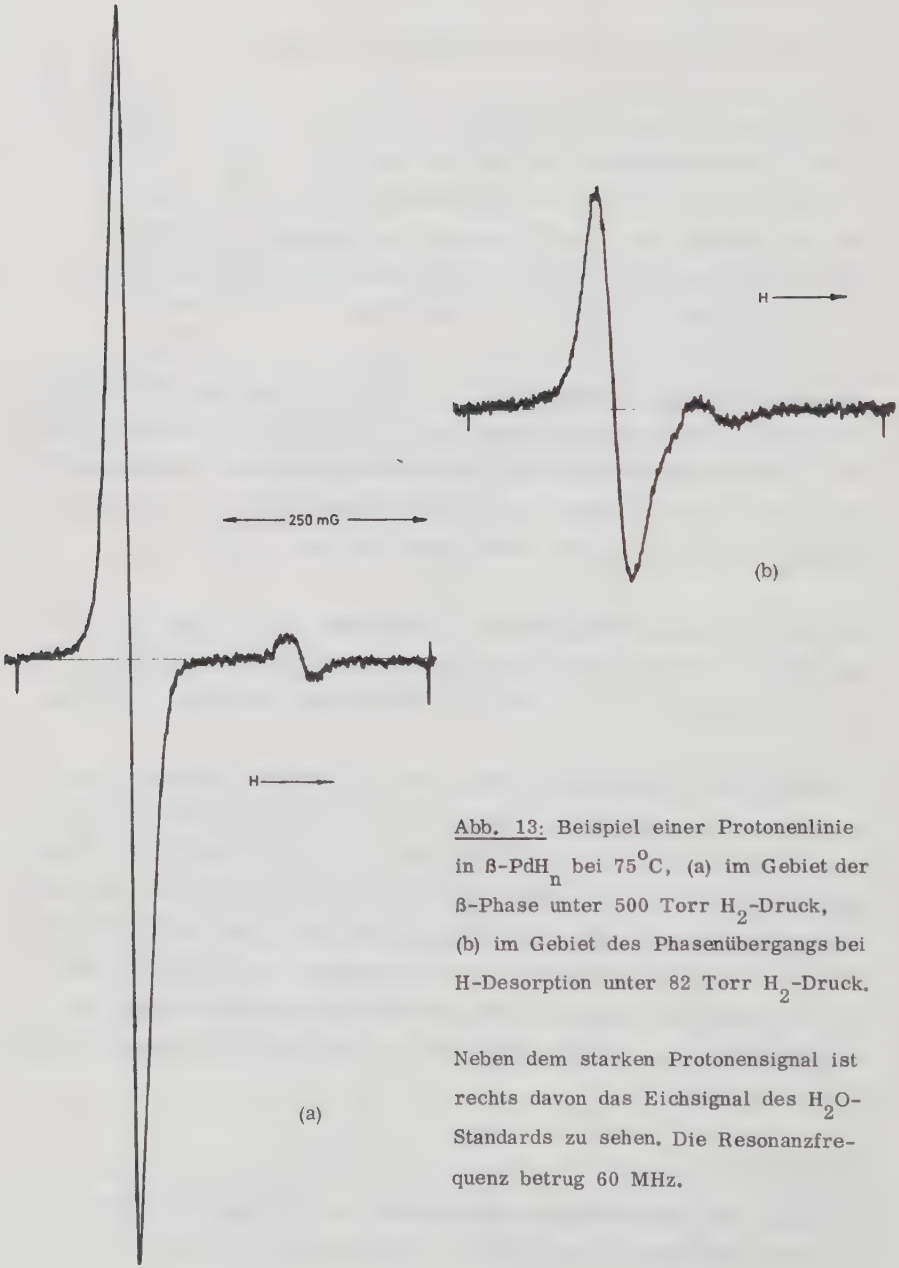


Abb. 13: Beispiel einer Protonenlinie in ß-PdH_n bei 75°C, (a) im Gebiet der ß-Phase unter 500 Torr H_2-Druck, (b) im Gebiet des Phasenübergangs bei H-Desorption unter 82 Torr H_2-Druck.

Neben dem starken Protonensignal ist rechts davon das Eichsignal des H_2O-Standards zu sehen. Die Resonanzfrequenz betrug 60 MHz.

Nach Erreichen des neuen Gleichgewichtes wurden die PdH_n- und die Eichlinie, die in Abb. 13 gezeigt sind, dreimal durchfahren und der Mittelwert der Verschiebung als Meßwert aufgenommen. Der Fehler eines Meßpunktes beträgt $\pm$ 0,15 ppm für die Verschiebung und $\pm$ 0,5 Torr für den H_2-Druck.

Die Protonenlinie verschob sich gegen den H_2O-Standard mit steigendem Wasserstoffgehalt in Richtung kleinerer angelegter Felder.

Die p(V)-Kurven der Abb. 12 wurden als Aufbau- und Abbauisothermen ein- bis dreimal gemessen. Anfänglich verschoben sich die Kurven bis zu 1 ppm parallel nach kleineren Werten, bis sie im Laufe der weiteren Messungen einen Endwert annahmen und sich reproduzieren ließen. Die ersten Meßreihen bei 75°C sind nicht in Abb. 12 aufgenommen worden; als Beispiel für eine danach aufgetretene Parallelverschiebung um 0,5 ppm ist eine Absorptionsisotherme bei 25°C in dem Diagramm gezeigt. Die Kurven wurden in folgender Reihenfolge gemessen: 75°C (weggelassen); 25°C, 50°C, 75°C, 0°C, 50°C.

In Abb. 12 ist der Wasserstoffdruck p in logarithmischem Maßstab als Funktion der Linienverschiebung V aufgetragen. Wenn die Verschiebung proportional zur Wasserstoffbeladung n wäre, dann sollten sich nach Gleichung (30) und nach der Arbeit von Wicke und Nernst[23] im Gebiet der reinen ß-Phase Geraden ergeben. Das ist auch weitgehend erfüllt. Tatsächlich liegt aber eine kleine Abweichung von der strengen Proportionalität zwischen V und n vor: Die p(V)-Kurven hängen ganz leicht (bis zu 0,5 ppm) gegenüber den p(n)-Kurven[23] durch. Zum Phasenübergang hin weichen die p(V)- und p(n)-Kurven immer mehr von den logarithmischen Geraden ab. Man kann annehmen, daß die Knightverschiebung der Wasserstoffbeladung auch in diesem Gebiet annähernd proportional ist.

Die Phasengrenzen der ß-Phase, die aus den Druckänderungen nach Wasserstoffzugabe oder -entnahme ermittelt wurden, sind an den Aufbau- und Abbauisothermen der Abb. 12 durch einen senkrechten Strich markiert. Sie

stimmen mit den Ergebnissen von Wicke und Nernst gut überein. Im übrigen tritt auch an den p(V)-Kurven die an dem System Pd/H_2 herrschende Hysterese[24] der p(n)-Kurven deutlich hervor.

Die Protonenlinie konnte bei Wasserstoffabsorption und -desorption noch weit über die Grenze der ß-Phase hinaus in das Zweiphasengebiet des $\alpha \longrightarrow$ ß-Übergangs verfolgt werden. Da bei $0^{\circ}C$ die Verhältnisse besonders günstig liegen, konnte hier die Beladung der Pd-Probe mit der Druckänderung Δp angegeben werden, die nach jeder Wasserstoffzugabe im Probenraum eintrat

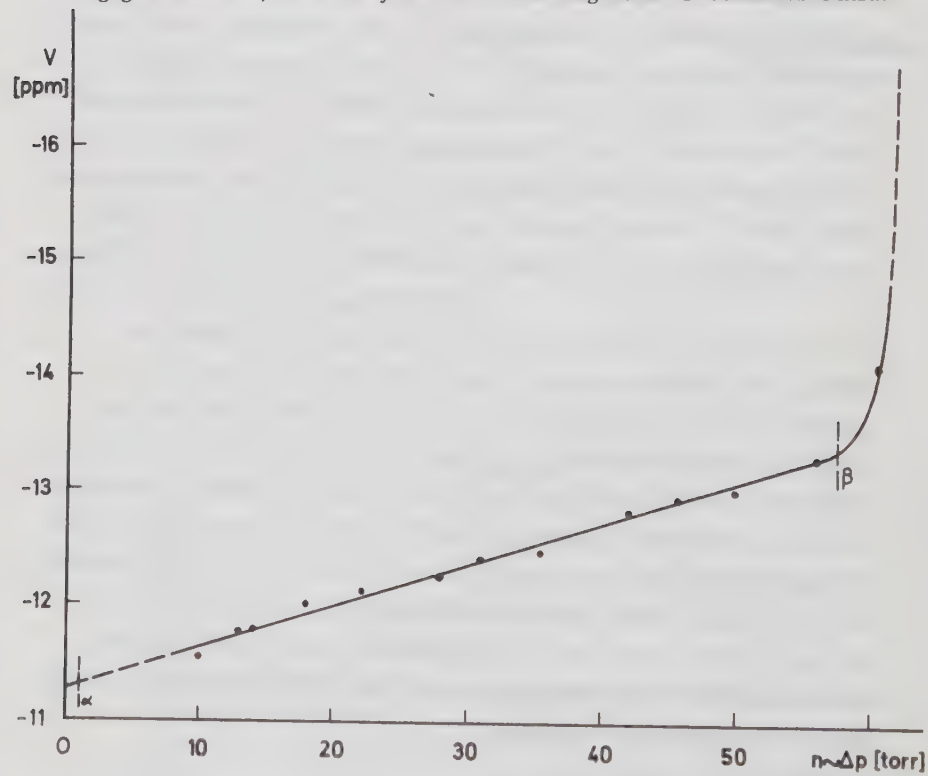


Abb. 14: Die Verschiebung der Protonenlinie von ß-PdH_n im Phasenübergangsgebiet unter H-Absorption als Funktion der Beladung bei $0^{\circ}C$

und ein Maß für die H-Beladung ist. Abb. 14 zeigt das Ergebnis. Innerhalb des Phasenübergangs ist die Verschiebungsänderung der Protonenlinie verhältnismäßig gering. Die Verschiebung nimmt linear bis an die Grenze der ß-Phase zu. Sobald das Gebiet der reinen ß-Phase erreicht ist, hängt die Verschiebung, die nach Abb. 12 der Beladung nur ungefähr proportional ist, wesentlich empfindlicher von der H-Konzentration ab, und die V(n)-Kurve der Abb. 14 biegt steil nach oben.

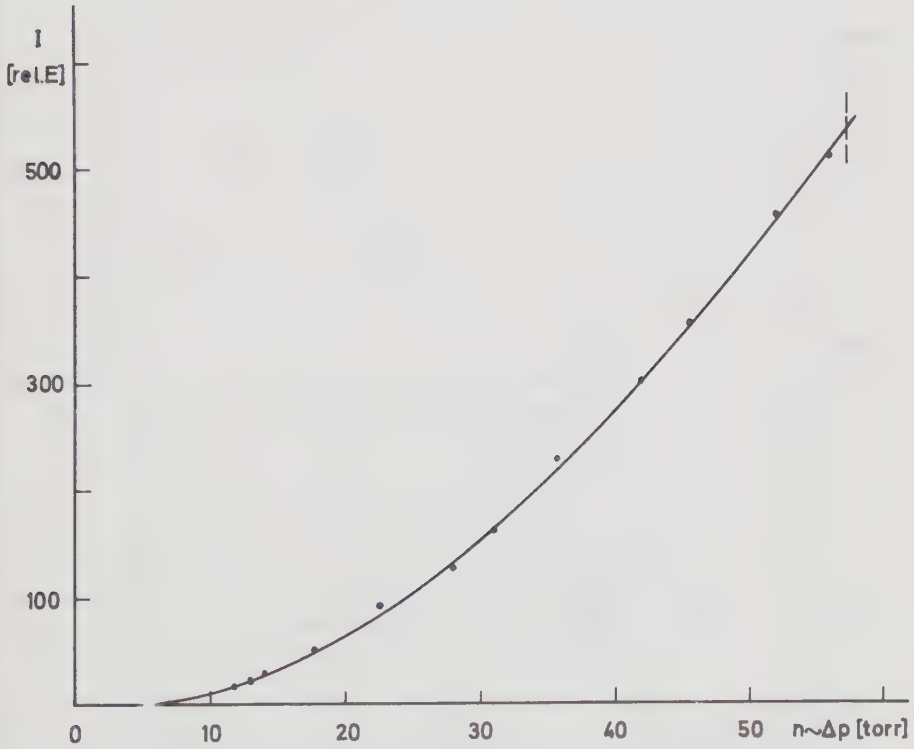


Abb. 15: Intensität der Protonenlinie von ß-PdH_n gegen die Wasserstoffbeladung im Phasenübergangsgebiet, gezeigt am Beispiel einer Absorptionskurve bei $0^{o}C$

Die Intensität der Protonenlinie nahm innerhalb des Phasenübergangsgebietes bei H-Aufnahme exponentiell mit der Beladung zu (Abb. 15), wohingegen die Linienbreite in Richtung ß-Phase auf die Hälfte abnahm. In Abb. 15 wurde wie in Abb. 14 als Maß für die Beladung die Druckänderung Δp nach jeder Wasserstoffzugabe eingetragen. Als Intensität in relativen Einheiten wurde das Produkt aus maximaler Höhe und Breite (= Abstand der Extrema) des Signals genommen.

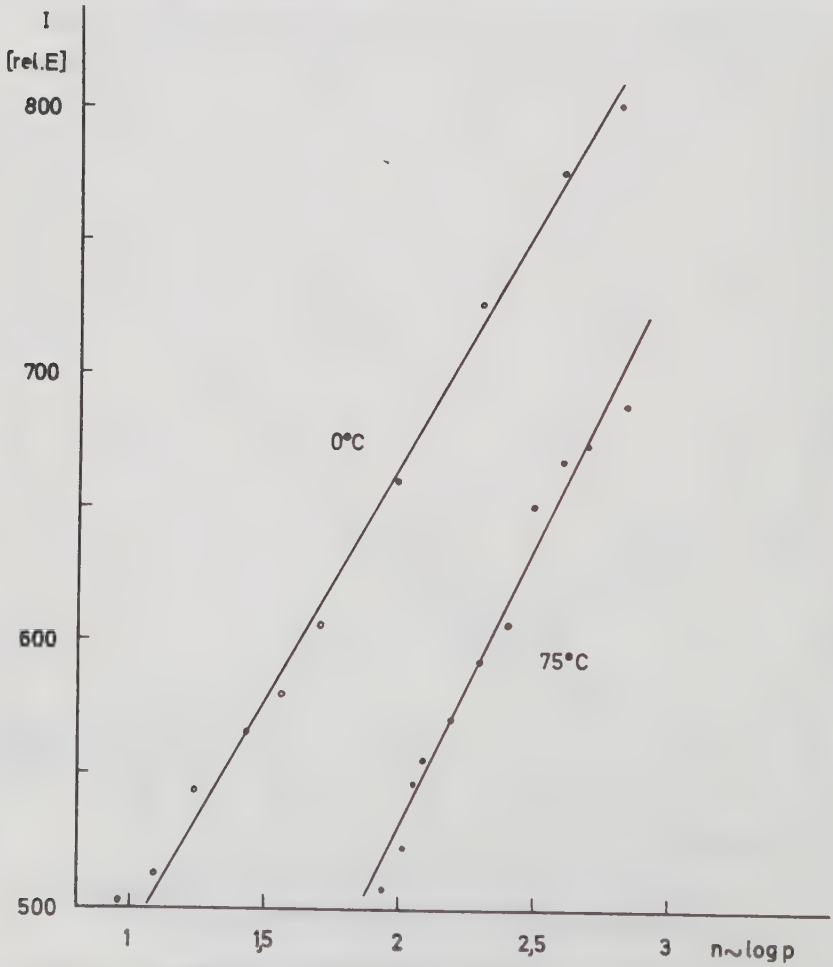


Abb. 16: Intensität der Protonenlinie gegen die Wasserstoffbeladung im Gebiet der ß-Phase

Im Gebiet der ß-Phase stieg die Intensität der H-Linie, von gewissen durch das Spektrometer verursachten Schwankungen abgesehen, linear mit der H-Konzentration an (Abb. 16). Ein solches Ergebnis ist zu erwarten, denn die Linienbreite blieb im ß-Phasenbereich innerhalb des Meßfehlers konstant. Es ergaben sich je nach Temperatur folgende Werte für die Linienbreite: 34 mG bei 0^{o}C; 32 mG bei 25^{o}C; 29 mG bei 50^{o}C und 27 mG bei 75^{o}C mit einem Fehler von jeweils $\pm$ 1 mG.

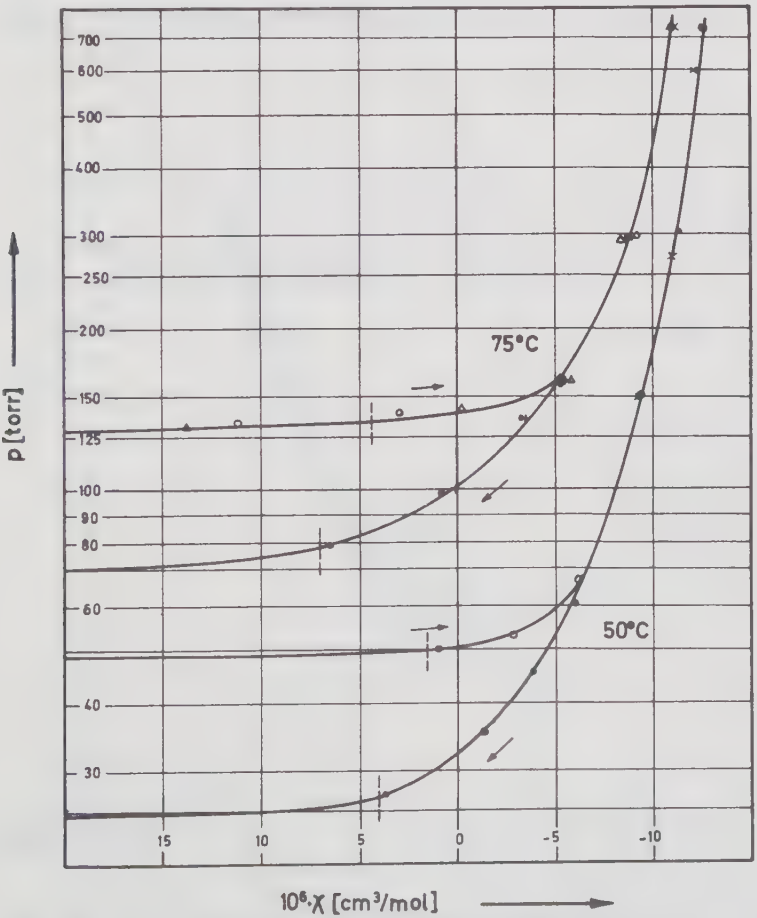


Abb. 17: Die Suszeptibilität von PdH_n im Gebiet der ß-Phase und des beginnenden Phasenübergangs als Funktion des H_2-Druckes bei 50^{o} und 75^{o}C

Zum Schluß soll die Knightverschiebung der Protonenlinie in Pd-Mohr noch mit den Suszeptibilitätsmessungen der vorangegangenen Arbeit[6] an PdH_n verglichen werden, das ebenfalls aus Pd-Mohr gebildet worden war. In Abb. 17 sind die $p(\chi)$-Isothermen für 50° und 75°C nach den Ergebnissen der früheren Arbeit[6] wiedergegeben.

Durch Auftragen der Meßpunkte V gegen die χ-Werte zum selben Druck erhält man die Abb. 18. Im Gebiet oberhalb der Vereinigungsstelle von Auf-

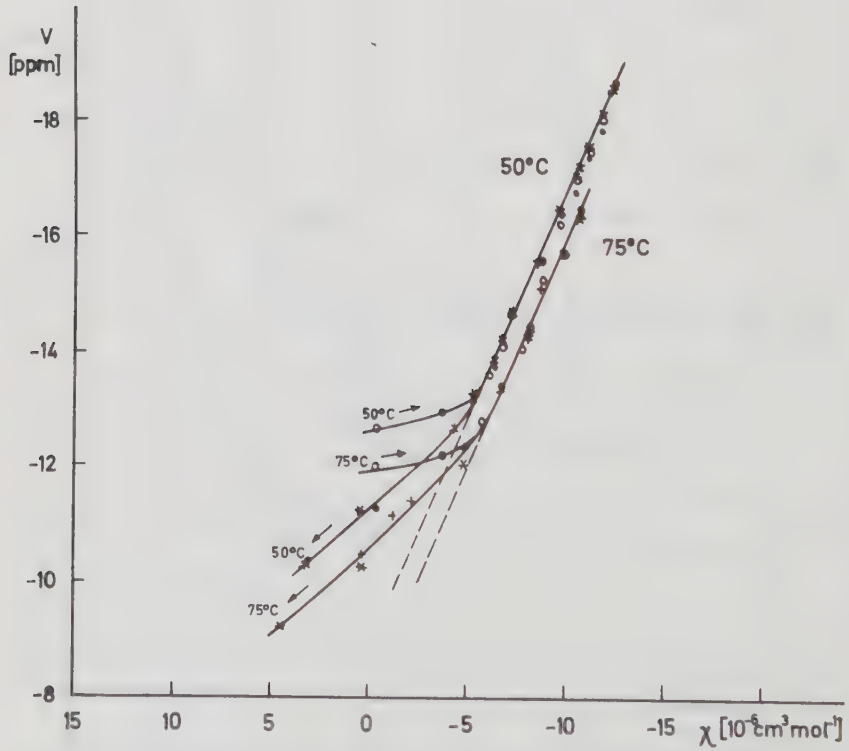


Abb. 18: Suszeptibilität gegen Protonenverschiebung in ß-PdH_n mit dem H_2-Druck als implizitem Parameter

bau- und Abbauisotherme sind Knightverschiebung und Suszeptibilität streng proportional; unterhalb der Vereinigungsstelle biegen die Kurven zu höheren Suszeptibilitätswerten hin ab, weil durch die einsetzende Bildung von α-PdH_n die Suszeptibilität steil anzusteigen beginnt. Dasselbe Verhalten zeigt auch die $H_R(\chi)$-Kurve der Pd-Linie zur Grenze der α-Phase hin (siehe Abb. 9). Die beiden Isothermen sind nur um 1 ppm oder um $1 \cdot 10^{-6}$ $\frac{cm^3}{mol}$ gegeneinander verschoben. Diese Werte entsprechen auch beinahe den Fehlerbreiten, so daß die beiden Kurven nur geringfügig voneinander getrennt liegen.

2. Die Suszeptibilität von VI/IX-Legierungen mit Mo, W, Rh und Ir

Die Suszeptibilität einiger Legierungen der Reihen Mo-Rh, Mo-Ir, W-Rh und W-Ir ist bei 20°C gemessen worden. Sämtliche Substanzen waren ferromagnetisch verunreinigt. Die Suszeptibilitätswerte mußten daher korrigiert werden. Abb. 19 zeigt die Korrekturgeraden für das System Mo/Ir.

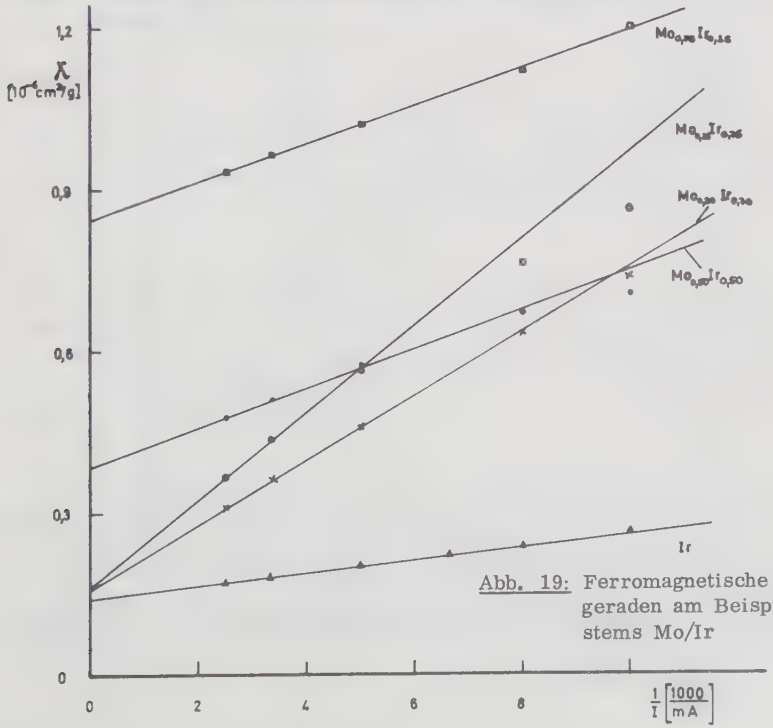


Abb. 19: Ferromagnetische Korrekturgeraden am Beispiel des Systems Mo/Ir

Die erhaltenen Molsuszeptibilitäten sind in Abb. 20 zusammengestellt. Die Fehler liegen je nach Verunreinigung zwischen $\pm$ 1 und $\pm$ 2 cm^3/mol. Neben den Legierungen wurden auch die Ausgangselemente vermessen, die nur geringfügig verunreinigt waren. In die Mo-Rh-Reihe sind die Elemente Tc und Ru, in die W-Ir-Reihe die Elemente Re und Os an den ihren Valenzelektronenzahlen entsprechenden Stellen aufgenommen worden[36].

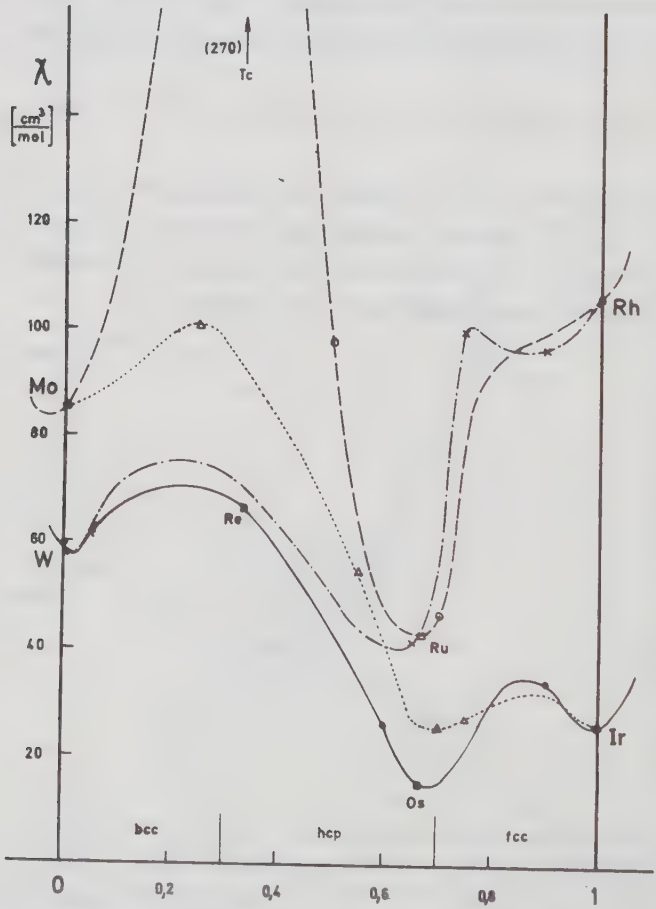


Abb. 20: Die Suszeptibilität der Legierungsreihen Mo-Rh, Mo-Ir, W-Rh und W-Ir bei 20°C

Die Struktur der Legierungen wurde röntgenographisch untersucht[44]. In Abb. 20 sind nur Legierungen mit homogener einphasiger Struktur aufgeführt; die Legierungen $W_{0,70}\ Ir_{0,30}$ und $W_{0,60}\ Rh_{0,40}$ waren polykristalline Gemische aus bcc- und hcp-Phasen und wurden weggelassen. Die Struktur der Proben ist am unteren Rand des Diagramms verzeichnet.

Da die Mo-Rh- und die W-Ir-Legierungen mit den dazwischenliegenden Elementen einen geschlossenen Kurvenzug ergeben und der Verlauf der 4d- und 5d-Reihen sehr ähnlich ist, gilt ungeachtet der wechselnden Kristallstruktur offenbar das starre Bändermodell, in welchem die Valenzelektronen der Elemente und Legierungen ein für die ganze Periode gemeinsames festes d-Band ihrer Anzahl entsprechend auffüllen.

Die 4d- und 5d-Kurven sind nach rechts und links ein Stück zu den Nachbarelementen hin verlängert, um die Steigung der Kurven in den Randpunkten des Diagramms zu erhalten.

An den Legierungen ist neben der Struktur auch die Aktivierungsenergie des HCOOH-Zerfalls gemessen worden[44]. In Abb. 21a, b, c und d werden für die einzelnen Legierungsreihen die Molsuszeptibilität χ und die Aktivierungsenergie q zusammen dargestellt.

Die χ- und q-Kurven zeigen bei rein qualitativer Betrachtung einen in etwa parallelen Verlauf. Im Rahmen einer ersten groben Näherung folgt daraus ein halbwegs linearer Zusammenhang zwischen magnetischer Suszeptibilität und Aktivierungsenergie.

Diese Beziehung besteht auch zwischen der Zustandsdichte der d-Elektronen und der Aktivierungsenergie, zumal sich in den großen Suszeptibilitätswerten der Übergangsmetalle die hohe Zustandsdichte der d-Band-Elektronen widerspiegelt, gegen die man den Beitrag der s-Elektronen gewöhnlich vernachlässigt.

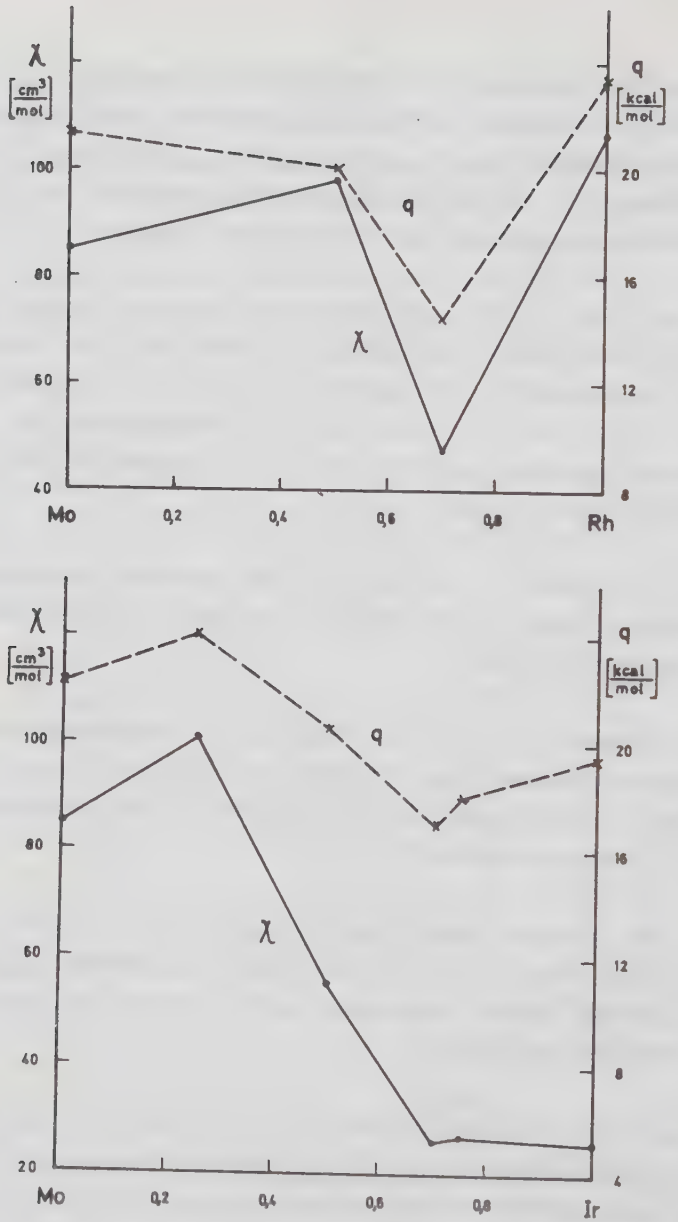
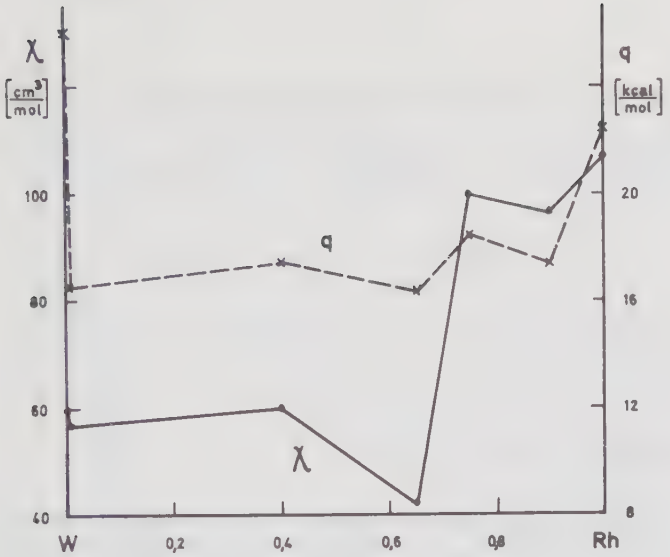
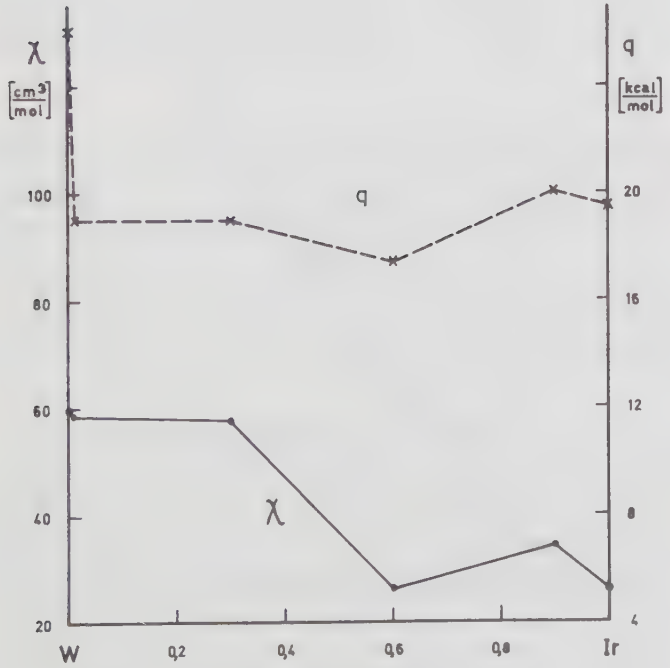


Abb. 21: Suszeptibilität und Aktivierungsenergie einiger Proben der Systeme: (a) Mo/Rh; (b) Mo/Ir; (c) W/Rh und (d) W/Ir in Abhängigkeit von der Konzentration


χ
[cm³/mol]
q
[kcal/mol]
100
80
60
40
20
16
12
8
q
χ
W
0,2
0,4
0,6
0,8
Rh

(c)


χ
[cm³/mol]
q
[kcal/mol]
100
80
60
40
20
16
12
8
4
q
χ
W
0,2
0,4
0,6
0,8
Ir

(d)

Eine Ausnahme und unstetige Stelle bildet die Aktivierungsenergie des reinen Wolframs, die gegenüber den Nachbarpunkten mit 99 At.-%W um 7 bis 10 kcal/mol springt, wogegen in der Suszeptibilität keine solche Sprungstelle auftritt.

3. Das magnetische Verhalten von Pd-Ag-, Pd-Ag-Fe- und Pd-Ag-Cr-Legierungen

a) Die Suszeptibilität des Pd/Ag-Systems

Obwohl die magnetische Suszeptibilität des Pd/Ag-Systems bereits wiederholt untersucht wurde[27,45,46,47], erschien es im Hinblick auf die Messungen an den Pd-Ag-Fe- und Pd-Ag-Cr-Legierungen zur Vermeidung von Fehlern zweckmäßig, alle benötigten Daten unter den gleichen Bedingungen und mit den gleichen Eichfaktoren zu bestimmen und also das System Pd/Ag erneut zu messen.

Die Elemente und Legierungen der Reihe wurden bei $20,0^{o}$; $25,0^{o}$; $49,6^{o}$; $74,2^{o}$; $98,7^{o}$; $123,3^{o}$ und $147,8^{o}$C untersucht. Damit Meß- und Rechenfehler vermieden würden, ist jeder Meßpunkt bei zwei Magnetstromstärken aufgenommen worden. In Abb. 22 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Molsuszeptibilität ist gegen die Silberkonzentration x_{Ag} aufgetragen, die in diesem Fall mit der in Gleichung (32) definierten Elektronenkonzentration identisch ist.

Alle Proben wurden auf ferromagnetische Verunreinigungen hin geprüft; dabei ergab sich, daß die Substanzen trotz der Verarbeitung zu Drehspänen magnetisch so sauber und einwandfrei geblieben waren, wie sie die Fa. Degussa geliefert hatte. Der Fehler der Messungen ist daher klein; er beläuft sich, vom Eichfehler der magnetischen Waage abgesehen, auf $\pm\ 0,5 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol.

Abb. 22: Die Suszeptibilität des Pd/Ag-Systems bei 20^{o}; 25^{o}; $49,6^{o}$; $74,2^{o}$; $98,7^{o}$; $123,3^{o}$ und $147,8^{o}$C

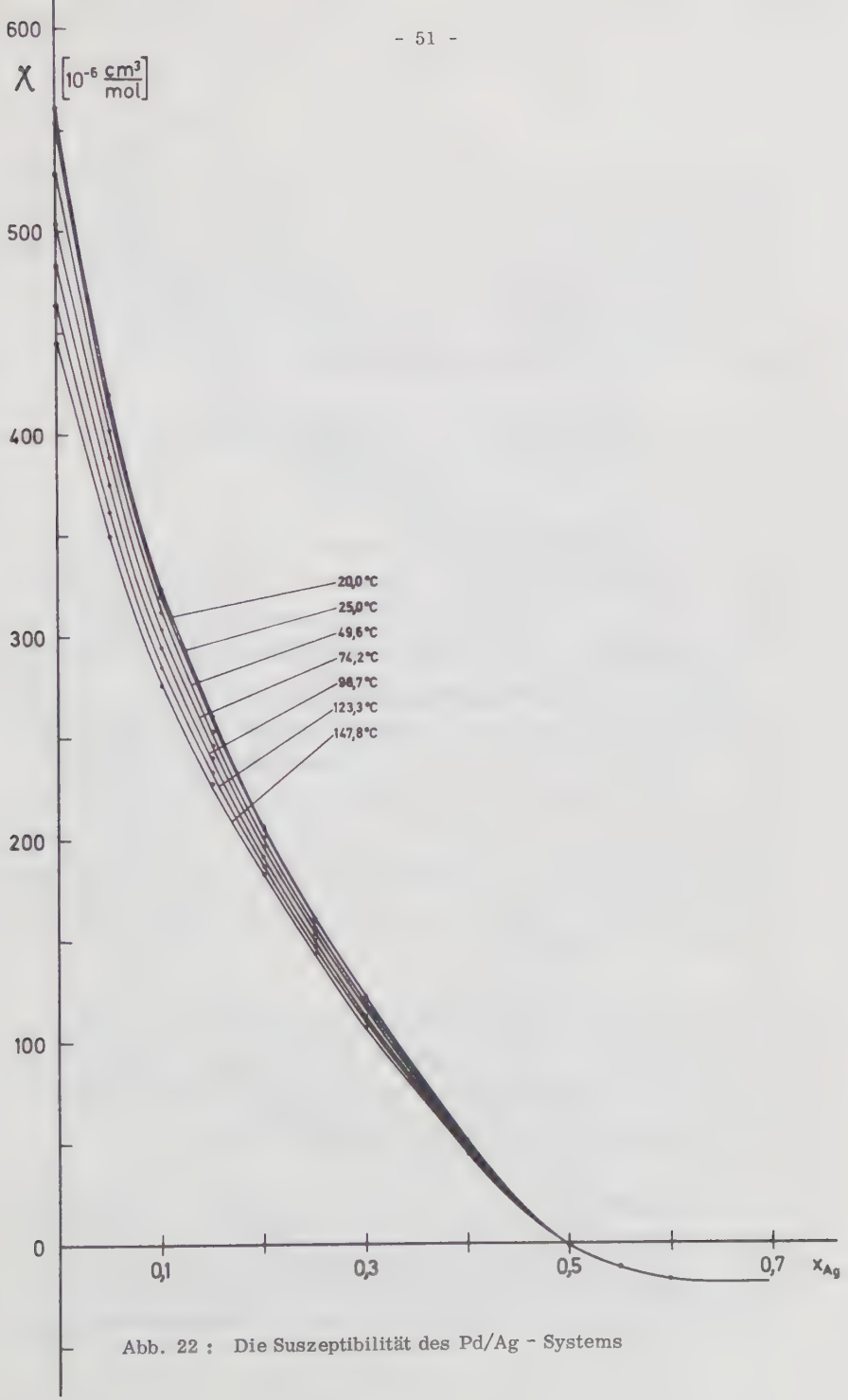


Abb. 22 : Die Suszeptibilität des Pd/Ag - Systems

Aus der Isothermenschar der Abb. 22 mußten die Werte für die Elektronenkonzentrationen der Pd-Ag-Fe- und Pd-Ag-Cr-Legierungen erhalten werden. Um die Meßgenauigkeit der Pd-Ag-Kurven auszuschöpfen, wurde eine 60 x 40 cm große Zeichnung angefertigt, aus der die benötigten Suszeptibilitätswerte für die immer gleich eingestellten Temperaturen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol entnommen werden konnten.

b) Das magnetische Verhalten der Pd-Ag-Fe-Legierungen mit 1, 3, 5 und 7 % Fe

Die Suszeptibilität von vier Pd-Ag-Fe-Legierungsreihen mit 1, 3, 5 und 7 % Fe wurde wie die der Pd-Ag-Legierungen bei den Temperaturen $20,0^{\circ}$; $25,0^{\circ}$; $49,6^{\circ}$; $74,2^{\circ}$; $98,7^{\circ}$; $123,3^{\circ}$ und $147,8^{\circ}C$ gemessen. Auf ferromagnetische Verunreinigungen hin geprüft, zeigten sich die Proben magnetisch sauber mit Ausnahme der letzten silberreichen Legierung einer jeden Reihe. Durch den hohen Ag-Gehalt liegt bei diesen Substanzen das Eisen in geringen Spuren nicht vollständig in die Mischkristalle der einphasigen Legierungen eingebaut vor, denn der Effekt der Verunreinigungen war noch sehr gering. Bei der Reihe mit 1 % Fe, die bis 99 % Ag vorhanden war, setzte eine störend große, ungleichmäßige Fe-Verunreinigung bei 60 % Ag ein, die mit steigender Ag-Konzentration rasch zunahm. Diese Legierungen wurden nicht weiter vermessen und ausgeschlossen.

Die Molsuszeptibilität der Pd-Ag-Fe-Legierungsreihen mit 1, 3, 5 und 7 At.-% Fe ist in Abb. 23, 24, 25 und 26 als Funktion des Silbergehaltes angegeben. Zur Vermeidung von Meß- und Rechenfehlern wurde jeder Meßpunkt zweimal bei 300 und 400 mA Magnetstrom bestimmt.

Um die Suszeptibilität $x_{Fe} \cdot \chi_{Fe}$ der lokalen Eisenmomente zu bekommen, wurde nach Gleichung (35) von der Gesamtsuszeptibilität χ die Suszeptibilität der zugrundeliegenden Legierung abgezogen. Der Betrag dieser Suszeptibilität χ_B wurde ermittelt, indem mit der Elektronenkonzentration n_e

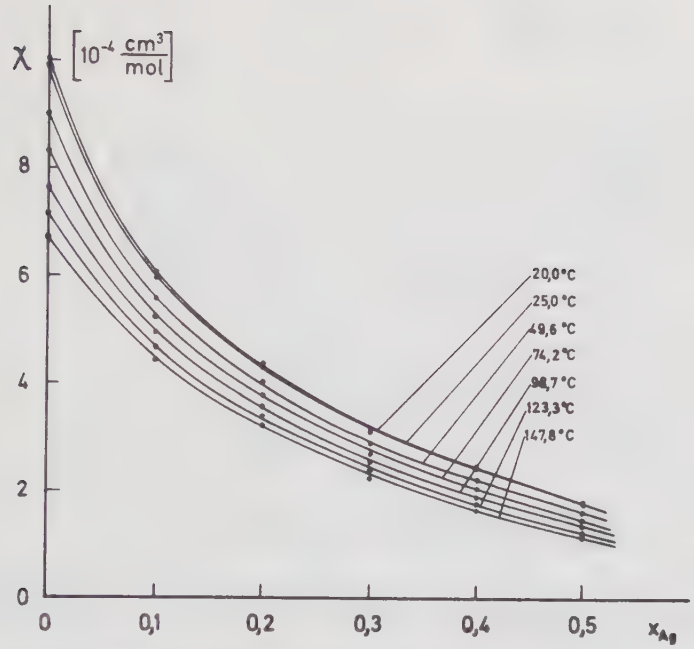


Abb. 23: Die Suszeptibilität der Legierungsreihe Pd-Ag-Fe$_{1\,\%}$ als Funktion des Silbergehaltes

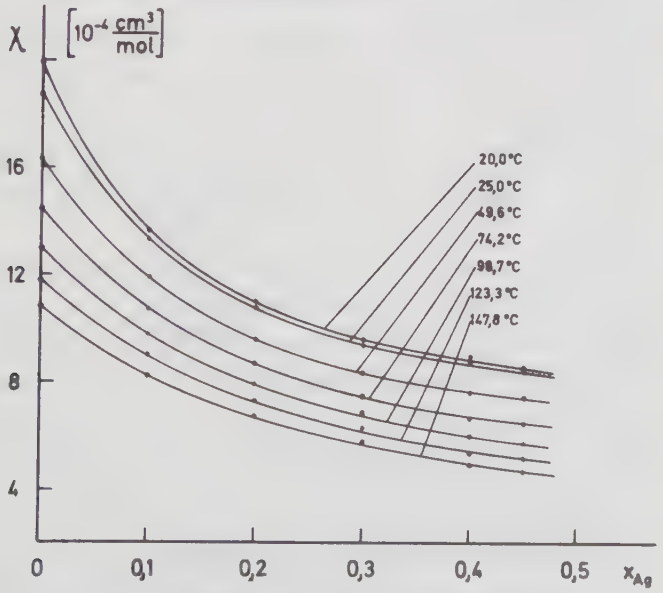


Abb. 24: Die Suszeptibilität der Legierungsreihe Pd-Ag-Fe$_{3\,\%}$ als Funktion des Silbergehaltes

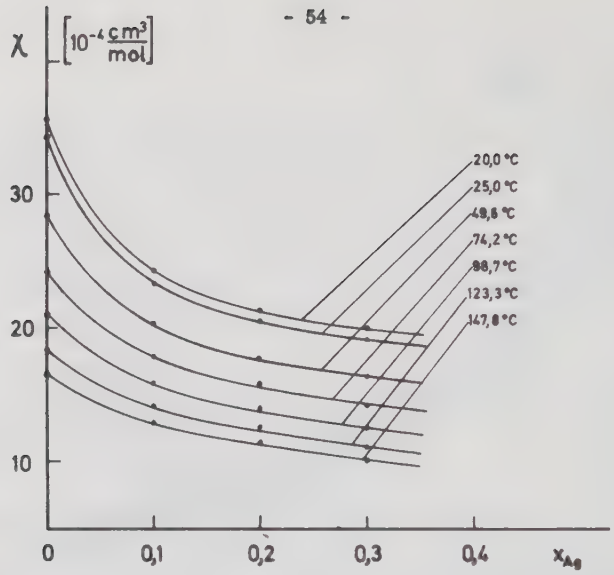


Abb. 25: Die Suszeptiblität der Legierungsreihe Pd-Ag-$Fe_{5\ \%}$ als Funktion des Silbergehaltes

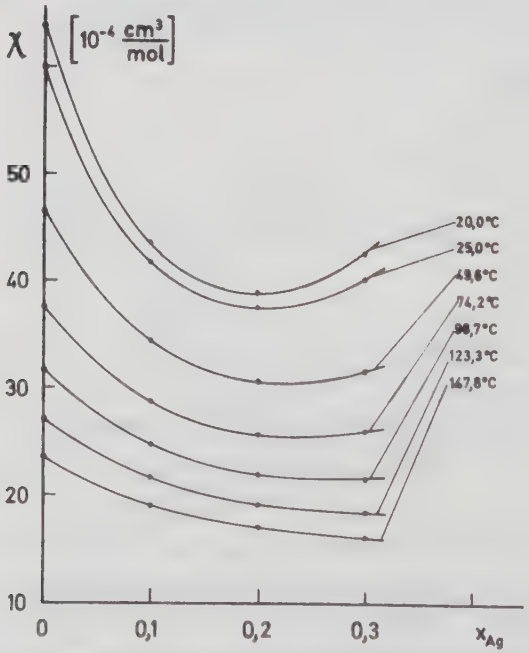


Abb. 26: Die Suszeptibilität der Legierungsreihe Pd-Ag-$Fe_{7\ \%}$ als Funktion des Silbergehaltes

einer jeden Legierung in das Diagramm der Abb. 22 eingegangen wurde. Zur Berechnung von n_e nach Gleichung (32) wurden dabei Fe^{3+}-Ionen in den Legierungen mit $z_{Fe} = 3$ angenommen und das Starre Bändermodell vorausgesetzt. Beide Annahmen werden sich erst im nachhinein durch eine sinnvolle Darstellung und Deutung der Meßergebnisse als richtig herausstellen.

Die reziproke Molsuszeptibilität $1/(x_{Fe} \cdot \chi_{Fe})$ der Eisenmomente ist in Abb. 27 - 30 für 1-7 % als Funktion der Temperatur T dargestellt. Aus dem Verlauf der Kurven mit hohen Pd-Gehalten sieht man, wie nahe der verfügbare Temperaturbereich von 20° bis 150°C an der Curietemperatur der Legierungen gelegen hat. Nur für die beiden Legierungen $Pd_{0,49}Ag_{0,50}Fe_{0,01}$ und $Pd_{0,52}Ag_{0,45}Fe_{0,03}$ ist der Abstand vom Curiepunkt groß genug, so daß diese Punkte alle auf einer Geraden liegen. Der nicht hineinpassende Verlauf der $Pd_{0,69}Ag_{0,30}Fe_{0,01}$-Kurve wurde mit drei unabhängigen Messungen reproduziert. Dem Grund für dieses Verhalten kann erst nach Abschluß dieser Arbeit nachgegangen werden. Die Absolutlage der Asymptoten in Abb. 27-30 wurde ermittelt, indem die gemessenen Kurven nach höheren Temperaturen hin fortgesetzt wurden, bis sie die Steigung eines effektiven magnetischen Momentes von 5,92 μ_B erreichten. An die verlängerten Kurven wurden dann die Asymptoten eingezeichnet. Dieses Vorgehen ist je nach Silberkonzentration mit einem mehr oder weniger großen Fehler behaftet.

Die Meßgenauigkeit der Suszeptibilität für die Pd-Ag-Fe-Legierungen in Abb. 23-26 wird durch die Eich- und Meßfehler der magnetischen Waage begrenzt. Der Eichfehler von 0,5 % verschiebt die Absolutwerte der Meßergebnisse in einheitlicher Weise und fällt hier bei den vergleichenden Messungen nicht ins Gewicht. Der Meßfehler aus der Streubreite der Meßergebnisse bei 300 und 400 mA Magnetstromstärke erreicht etwa 0,3 %. Die Suszeptibilität x_{Fe} $_{Fe}$ der Fe-Momente ist zusätzlich mit dem Fehler der Suszeptibilität der Pd-Ag-Legierung von 0,2 % behaftet. Die relative Genauigkeit liegt daher für die Kurven der Abb. 27-30 bei $\pm$ 0,5 %.

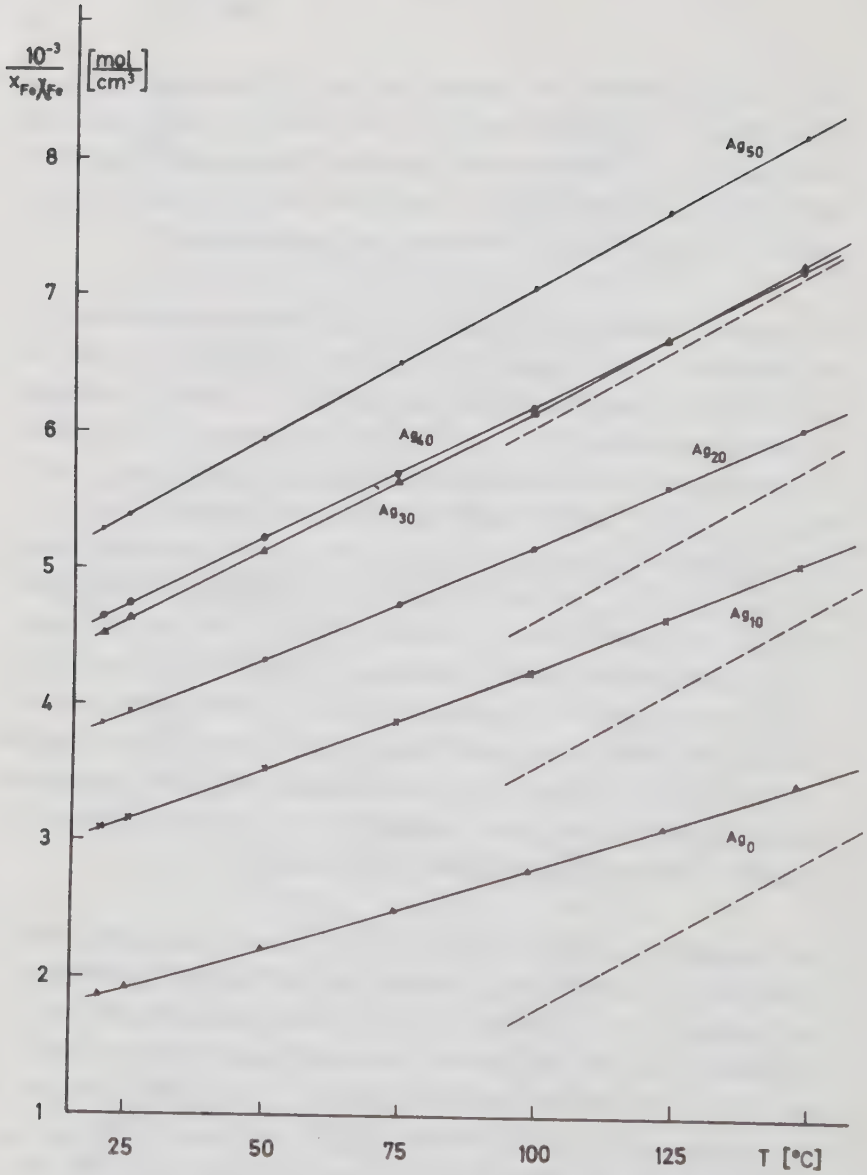


Abb. 27: Die reziproke Suszeptibilität der Eisenmomente in der Pd-Ag-$Fe_{1\%}$-Reihe gegen die Temperatur

(Die gestrichelten Geraden sind Asymptoten, die einem effektiven magnetischen Moment von 5,92 μ_B entsprechen)

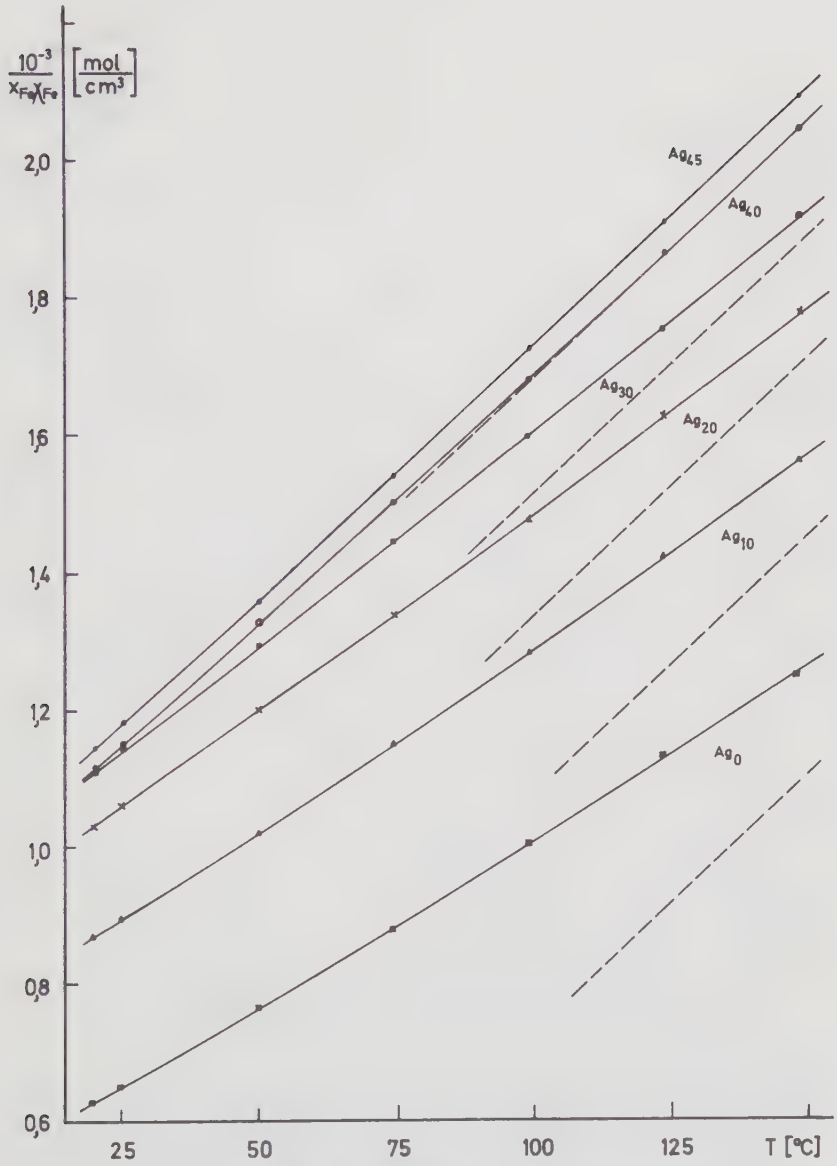


Abb. 28: Die reziproke Suszeptibilität der Eisenmomente in der Pd-Ag-Fe_3 %-Reihe gegen die Temperatur

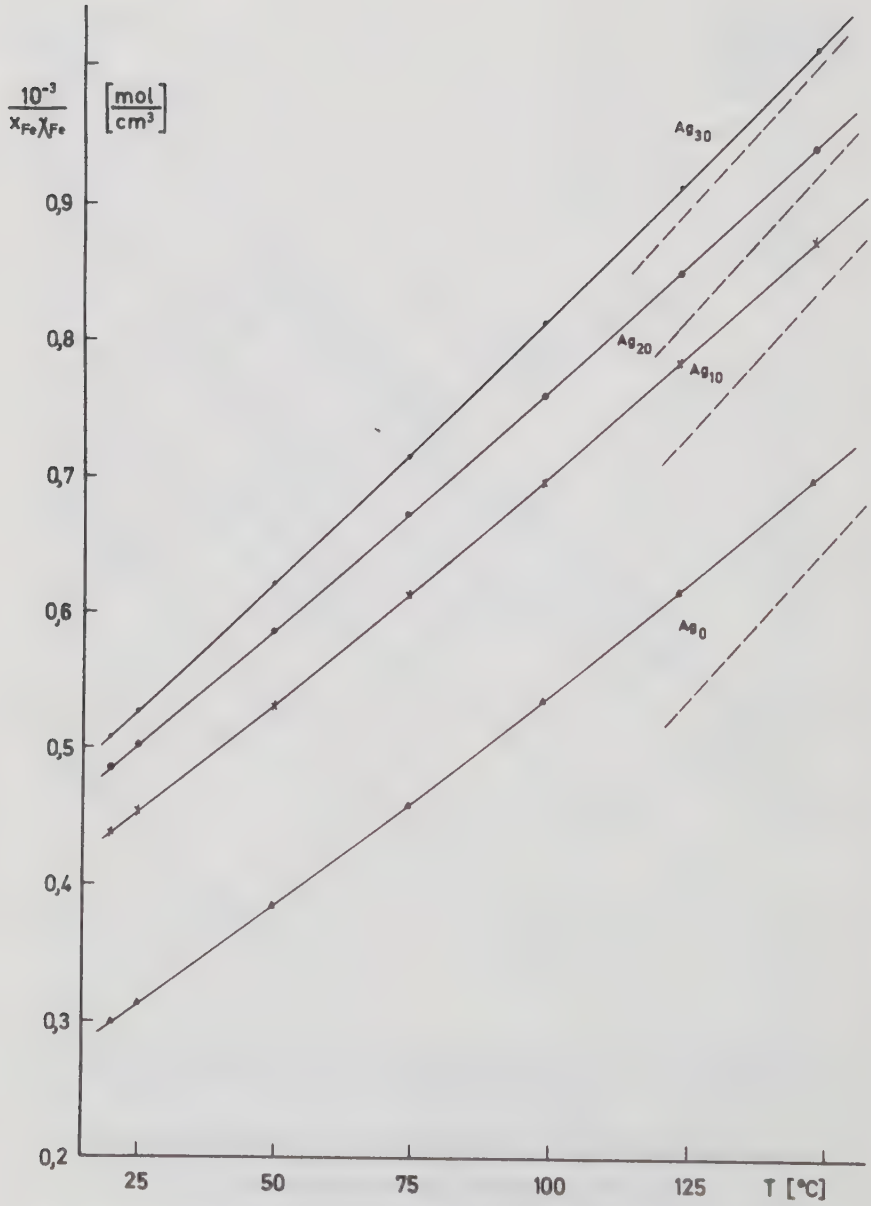


Abb. 29: Die reziproke Suszeptibilität der Eisenmomente in der Pd-Ag-$Fe_{5\ \%}$-Reihe gegen die Temperatur

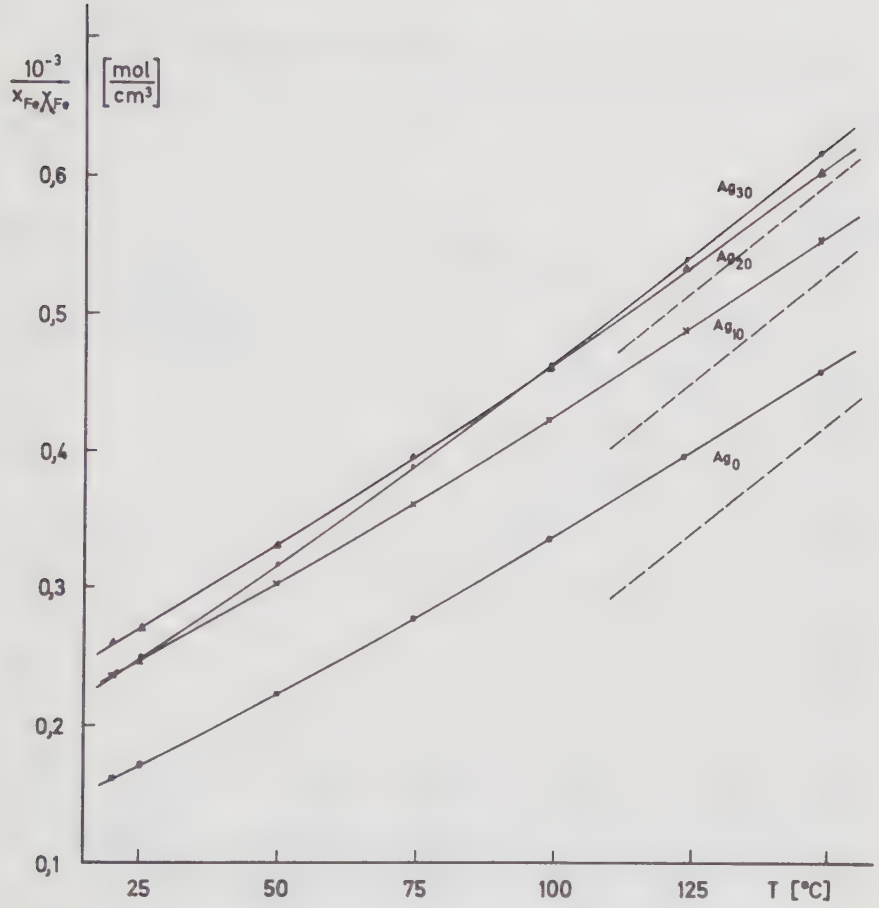


Abb. 30: Die reziproke Suszeptibilität der Eisenmomente in der Pd-Ag-$Fe_{7\,\%}$-Reihe gegen die Temperatur

Aus der mittleren Steigung der Curie-Weiss-Kurven zwischen 100° und 150°C ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} der Eisenionen bestimmt worden. Die Ergebnisse sind in Abb. 31 gezeigt, wo μ_{eff} in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration der Legierungen aufgetragen ist. Die Momente liegen auf einem bemerkenswert geschlossenen Kurvenzug, der die für die Auswertung gemachte Annahme von Fe^{3+}-Ionen stützt und die bei der Aus-

wertung vorausgesetzte Gültigkeit des Starren Bändermodells bestätigt.

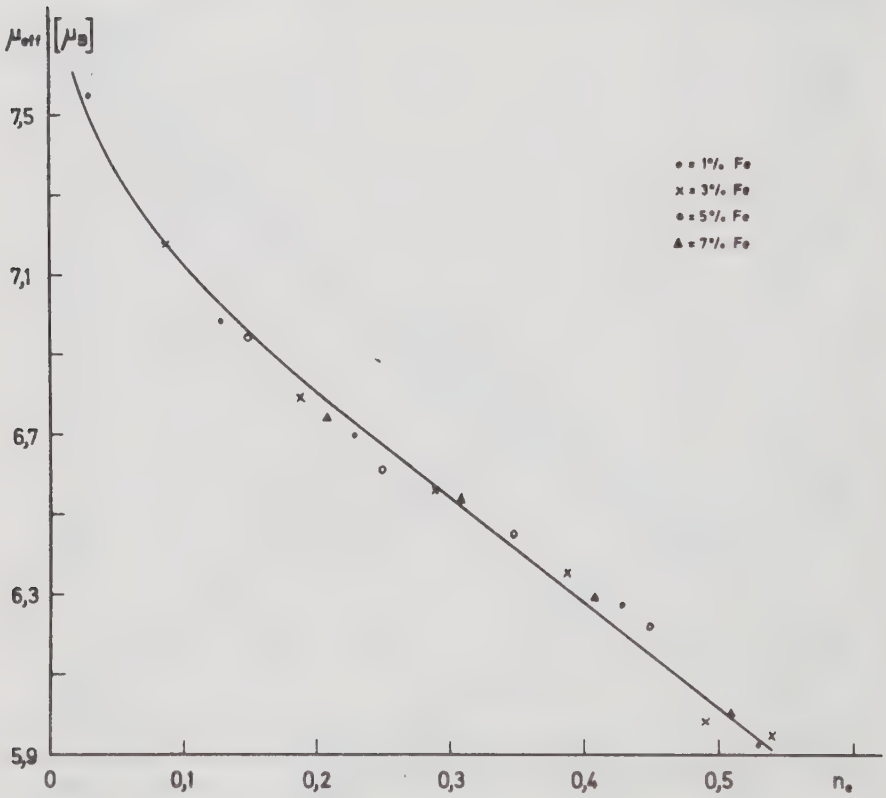


Abb. 31: Das effektive magnetische Moment der Eisenionen zwischen 100°C und 150°C in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration der Pd-Ag-$Fe_{1-7\ \%}$-Legierungen

Am silberreichen Ende jeder Reihe hat das Eisenmoment mit Werten zwischen 5,9 und 6,0 μ_B den theoretischen Wert des Fe^{3+}-Ions von 5,92 μ_B erreicht. An alle Kurven der Abb. 27 - 30 wurden deshalb die Asymptoten eingezeichnet, deren Steigung einem Moment von 5,92 μ_B gleichkommt.

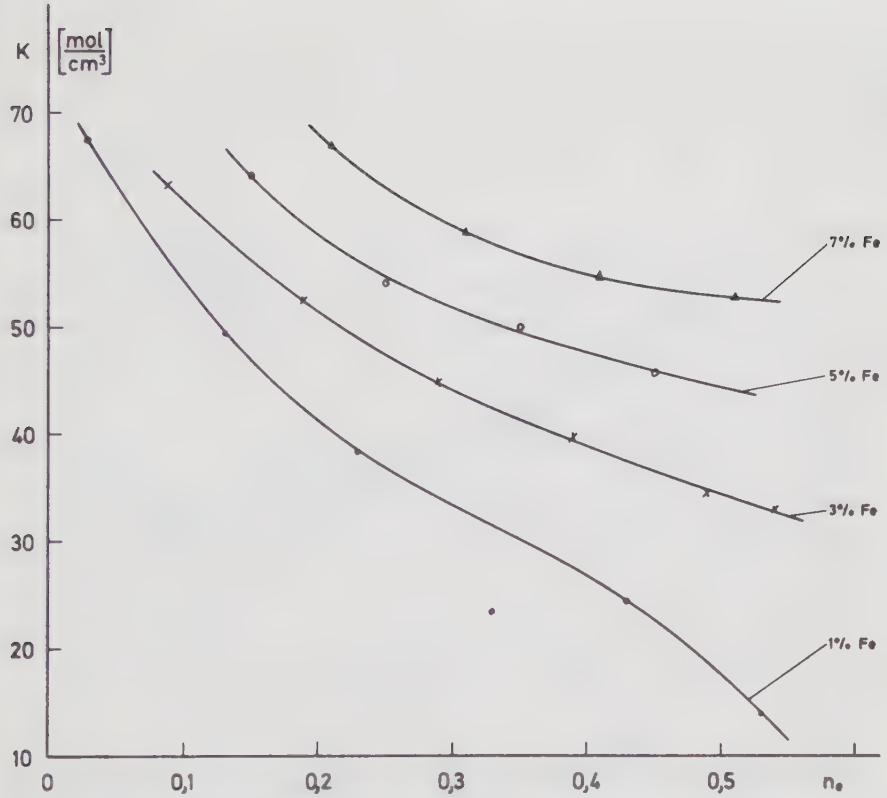


Abb. 32: Kopplungskonstanten der lokalen Eisenmomente als Funktion der Elektronenkonzentration

Dieses Vorgehen wird weiter unten begründet. Die Schnittpunkte der Asymptoten mit der Ordinate $1/\chi_{Fe}$ bei T = 0^{o}K liefern die Kopplungskonstanten K (Abb. 3). Sie sind in Abb. 32 als Funktion der Elektronenkonzentration n_e wiedergegeben. Die positiven Werte der Kopplungskonstanten, die in Abb. 3 definiert worden sind, spiegeln die ferromagnetische Kopplung der Eisenmomente wider. Sie sind auf 1 Mol Eisen bezogen.

Zieht man von den K-Werten einen der Fe-Konzentration x_{Fe} proportionalen Kopplungsanteil von 4,2 $\frac{mol}{cm^3}$ pro At.-% Fe ab, so erhält man das Bild der

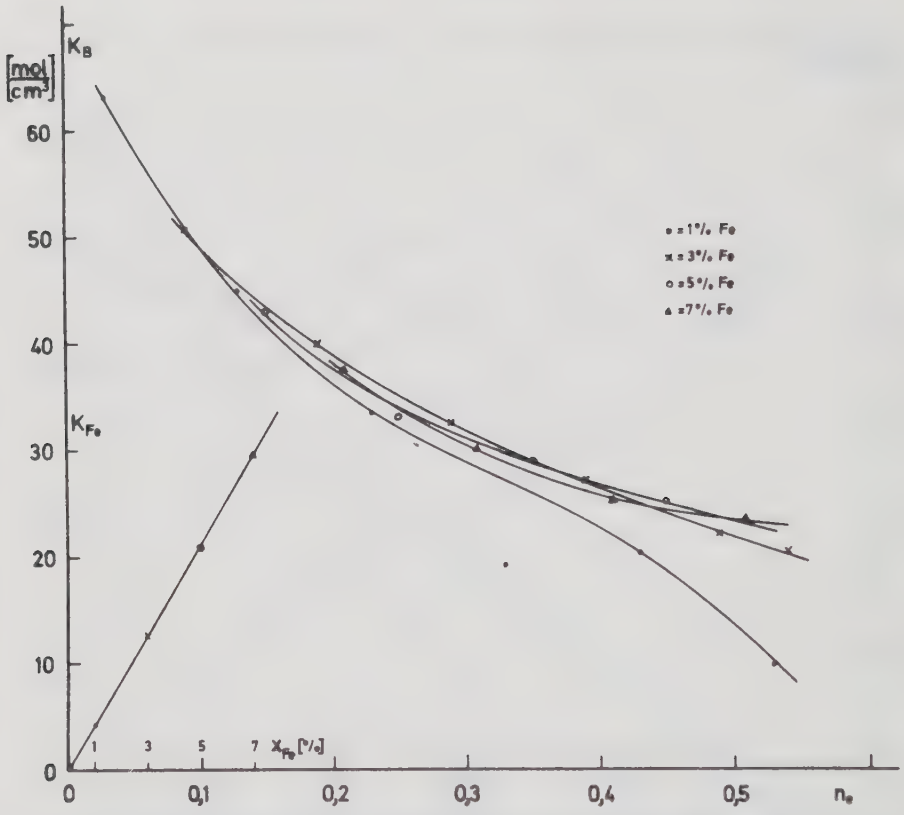


Abb. 33: Der Fe-proportionale und der d-Band-Anteil der Kopplungskonstanten der Eisenmomente als Funktion der Elektronenkonzentration

Abb. 33. Der Punkt von $Pd_{0,69}Fe_{0,01}Fe_{0,01}$ fällt wieder deutlich, die Punkte von $Pd_{0,59}Ag_{0,40}Fe_{0,01}$ und $Pd_{0,49}Ag_{0,50}Fe_{0,01}$ fallen etwas ab; alle anderen Punkte liegen auf einem Kurvenzug, der nach Frieske und Mahnig[10] den d-Band-Anteil der Fe-Kopplungskonstanten darstellt.

Die an dem System $Pd/Ag/Fe_{1-7\ \%}$ gefundenen effektiven magnetischen Momente zwischen 100 und 150 °C und der d-Band-Anteil der Kopplungskonstanten

lassen sich, wie Abb. 31 und 33 zeigen, einheitlich als Funktion der Elektronenkonzentration darstellen. Gerade dieses Verhalten entspricht der Vorstellung des Starren Bändermodells und begründet dessen Anwendbarkeit auf das Legierungssystem.

Es bestätigt sich damit auch die Richtigkeit der Annahme von Fe^{3+}-Ionen mit S = 5/2 und 5,9 μ_B. Im Bild der Friedelschen Theorie[8,9] kommt diesen Werten das lokale Moment eines vollständig aufgespaltenen virtuell gebundenen 3d-Niveaus zu, das mit 5 Elektronen besetzt ist.

Wie Frieske und Mahnig zeigten[10], liegt dasselbe Moment in Pd-H-Fe$_{1-9\,\%}$- und Pd-Fe$_{1-9\,\%}$-Legierungen vor. Deshalb konnte in dieser Arbeit das magnetische Moment, das sich für die silberreichste Legierung einer jeden Reihe in dem gemessenen Temperaturintervall in der Tat zwischen 5,9 und 6,0 μ_B bewegte, für alle untersuchten Pd-Ag-Fe-Legierungen bei genügend hohen Temperaturen mit einem Wert von 5,92 μ_B angesetzt werden, und so konnten denn auch die Kopplungskonstanten aus den Asymptoten der Curie-Weiss-Kurven mit der Steigung 5,92 μ_B bestimmt werden.

Bereits lange vor Erreichen des Curiepunktes beginnt eine verstärkte ferromagnetische Kopplung der Eisenmomente, die das allmähliche Abbiegen der Curie-Weisschen Geraden zum Curiepunkt hin bewirkt und eine scheinbare Vergrößerung der Momente zur Folge hat, wie sie in Abb. 31 zu sehen ist. Je kleiner die Elektronenkonzentration und je Pd-reicher die Legierung ist, desto stärker und in desto größerem Abstand vom Curiepunkt setzt die ferromagnetische Kopplung und die damit verbundene Polarisation des 4d-Bandes ein, oder anders ausgedrückt, desto weiter liegen die paramagnetische Curietemperatur Θ_p und die den ferromagnetischen Übergang beschreibende Curietemperatur T_c auseinander (siehe Abb. 3).

c) Das magnetische Verhalten der Pd-Ag-Cr-Legierungen mit 2 % Cr

Von dem System Pd/Ag/Cr stand nur die Reihe mit 2 At.-% Cr zur Verfügung. Die Suszeptibilität wurde bei 20^{o}; $49,6^{o}$; $98,7^{o}$ und $147,8^{o}$C untersucht.

Sämtliche Meßpunkte wurden zur Vermeidung von Fehlern bei zwei Magnetstromstärken bestimmt. Die Proben zeigten sich bezüglich ferromagnetischer Verunreinigungen ähnlich sauber wie die der vorangegangenen Systeme. Doch machte sich auch bei dieser Reihe, die wie die Pd-Ag-$Fe_{1\ \%}$-Reihe bis 98 % Ag vorhanden war, ab 60 % Ag eine schwache Verunreingiung bemerkbar, die bei 70 % Ag wesentlich stärker, aber noch korrigierbar war. Die Legierungen

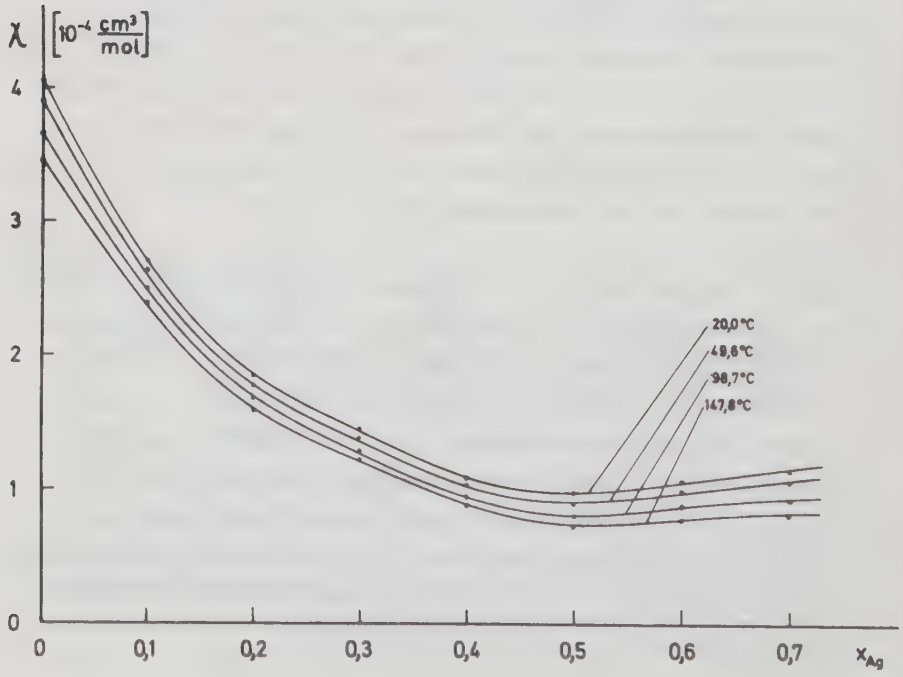


Abb. 34: Die Suszeptibilität der Legierungsreihe Pd-Ag-$Cr_{2\ \%}$ als Funktion des Silbergehaltes

mit noch höheren Ag-Gehalten wurden wegen der offensichtlich eintretenden Inhomogenität der Lösungsphase nicht weiter vermessen. In Abb. 34 ist die Molsuszeptibilität der Legierungen als Funktion des Silbergehaltes x_{Ag} angegeben.

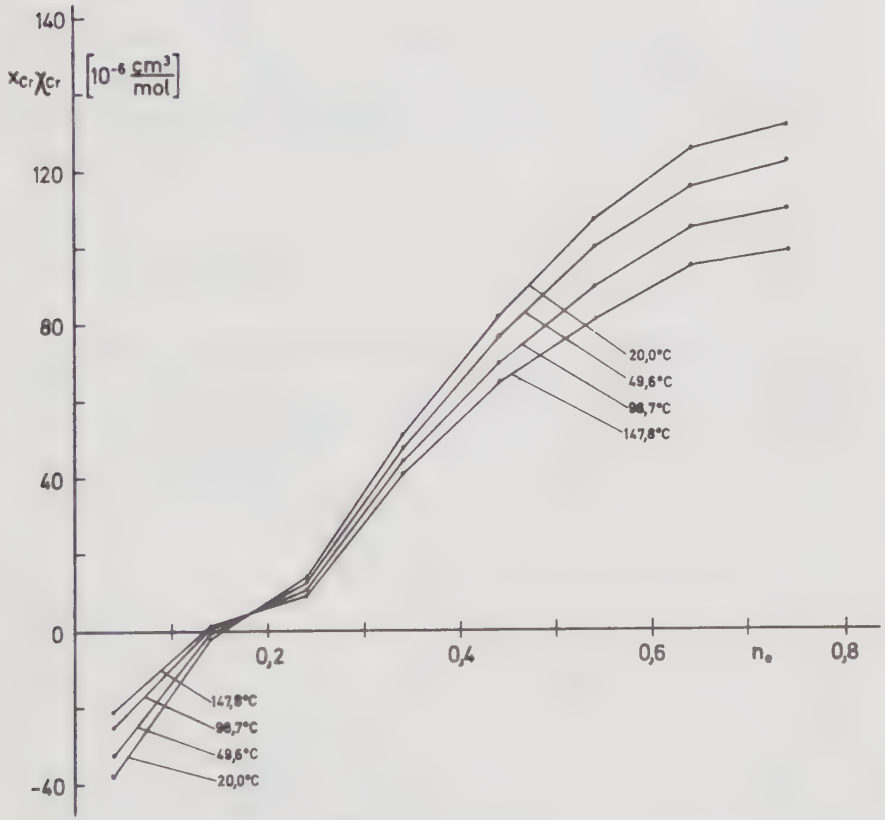
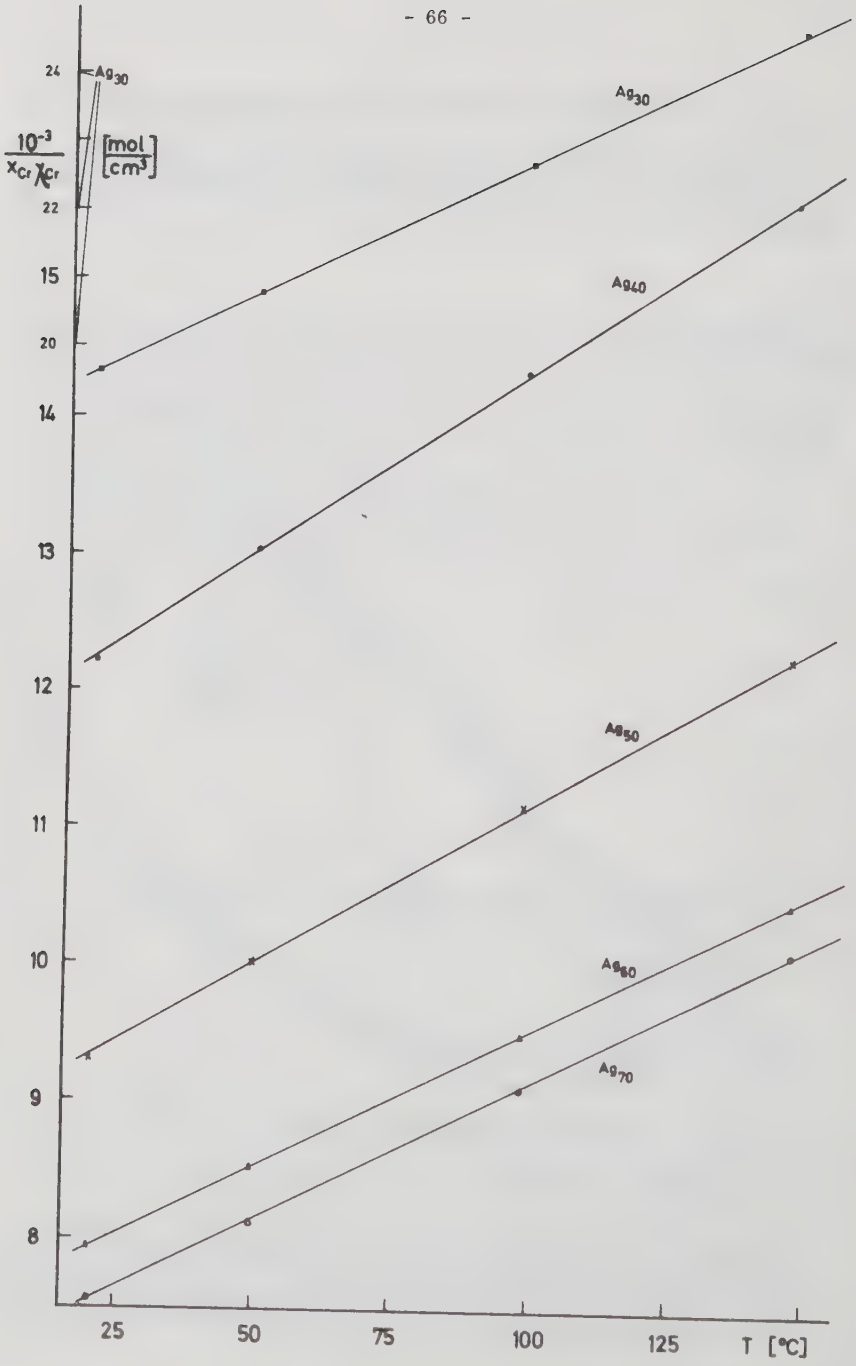


Abb. 35: Die Suszeptibilität der Chrommomente in der Pd-Ag-$Cr_{2\ \%}$-Reihe gegen die Temperatur

Durch Abzug der Suszeptibilität χ_B der zugrundeliegenden Legierungen, die mit der weiter unten begründeten Annahme von Cr^{2+}-Ionen ($z_{Cr} = 2$) aus der Abb. 22 des Pd/Ag-Systems mit der Elektronenkonzentration der Legierungen


$\frac{10^{-3}}{x_{Cr}\chi_{Cr}}$ $\left[\frac{mol}{cm^3}\right]$
24
22
20
15
14
13
12
11
10
9
8
Ag_{30}
Ag_{40}
Ag_{50}
Ag_{60}
Ag_{70}
25
50
75
100
125
T [°C]

bestimmt wurde, erhält man die Abb. 35. Sie zeigt den Suszeptibilitätsbeitrag $x_{Cr} \cdot \chi_{Cr}$ der Chrommomente in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration n_e der Legierungsreihe, wie er durch Gleichung (35) gegeben ist. Der relative Fehler liegt bei $\pm$ 0,5 %.

In Abb. 36 ist die reziproke Suszeptibilität $1/(x_{Cr} \cdot \chi_{Cr})$ gegen T aufgetragen. Innerhalb der Meßgenauigkeit liegen die Punkte auf Geraden, deren Steigung mit abnehmendem Ag-Gehalt immer größer und für $Pd_{0,78}Ag_{0,90}Cr_{0,02}$ fast senkrecht wird.

Die sich aus den Geraden ergebenden effektiven magnetischen Momente sind in Abb. 37 dargestellt.

Mit zunehmendem Silbergehalt erreichen die Momente einen Wert von 4,48 μ_B. Da dem Cr^{2+}-Ion mit Spin S = 2 ein theoretischer Wert von $\mu_{eff} = 4,90\ \mu_B$ entspricht, kann man für die Legierungen mit 60 und 70 % Ag ein lokales Moment annehmen, das aus dem nicht vollständig aufgespaltenen virtuellen 3d-Zustand des Cr^{2+}-Ions hervorgeht.

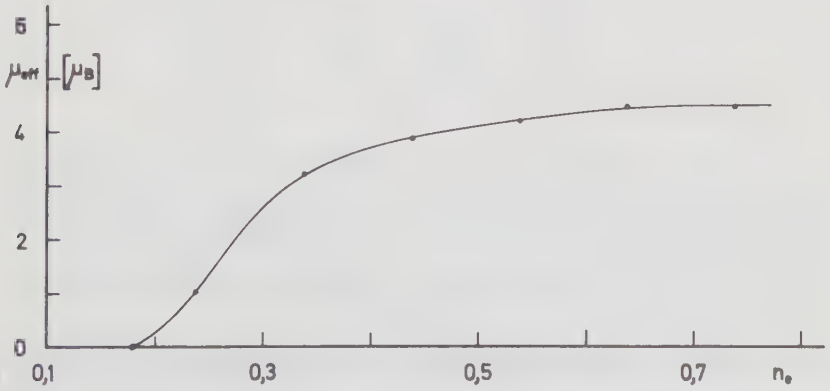


Abb. 37: Das effektive magnetische Moment der Chromionen in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration der Pd-Ag-$Cr_{2\,\%}$-Legierungen

---

Abb. 36: Die reziproke Suszeptibilität der Chrommomente in der Pd-Ag-$Cr_{2\,\%}$-Reihe gegen die Temperatur

Im Bereich der silberreichen Legierungen mit $n_e > 0,55$ ist die Zustandsdichte des 4d-Bandes gleich null. Mit zunehmendem Pd-Gehalt der Reihe beginnt jedoch die 4d-Zustandsdichte steil anzusteigen, und zwischen den Chrommomenten setzt eine verstärkte Kopplung ein. Im Gegensatz zu den Eisenmomenten, die über das 4d-Band ferromagnetisch wechselwirken, ist die Kopplung der Chrommomente über das 4d-Band antiferromagnetisch, denn wie die Fe-Momente zwischen 100 und 150°C scheinbar zunehmen (Abb. 31), nehmen hier die Cr-Momente scheinbar ab. Für die antiferromagnetische Kopplung sprechen auch die negativen Θ-Werte, (Tabelle 2), denn für einen Antiferromagneten gilt im paramagnetischen Temperaturbereich ein Curie-Weiss-Gesetz $\chi = C/(T - \Theta)$ mit negativem Θ, während für einen Ferromagneten Θ positiv ist (Abb. 3).

Tabelle 3

% Ag	Θ (°K)
70	-88
60	-107
50	-117
40	-177
30	-210

In Analogie zu den Eisenreihen kann man überdies annehmen, daß die Aufspaltung des virtuell gebundenen 3d-Zustandes und damit die Größe des lokalen Cr-Momentes bei wachsender Pd-Konzentration zumindest erhalten bleibt, wenn nicht gar durch die hohe Zustandsdichte eine Erhöhung eintritt.

Nach den entwickelten Vorstellungen müßten die Cr-Momente in $Pd_{0,98}Cr_{0,02}$ und $Pd_{0,88}Ag_{0,10}Cr_{0,02}$ bereits antiferromagnetisch geordnet sein, zumal auch der Ausdruck $d\chi/dT$ positiv geworden ist. Der Vorzeichenwechsel von $d\chi/dT$ findet an der Stelle $n_e = 0,18$ statt, die man dann als eine Art Néelpunkt interpretieren kann.

V. DISKUSSION

1. Die Knightverschiebungen in PdH_n

a) Die Verschiebung der Pd-Linie in α-PdH_n

In der Literatur ist bislang nur in einer Arbeit von Seitchik, Gossard und Jaccarino[16] über die Kernresonanz an Palladium berichtet worden. Die Autoren haben 1964 die NMR-Linie von ^{105}Pd in Palladiummetall zum ersten Mal beobachtet und die Linienverschiebung in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen $4,2^{o}K$ und $293^{o}K$ untersucht. Sie verglichen ihre $H_R(T)$-Ergebnisse mit $\chi(T)$-Messungen und stellten einen linearen Zusammenhang zwischen Knightverschiebung (Resonanzfeldstärke) und Suszeptibilität fest (Abb. 38).

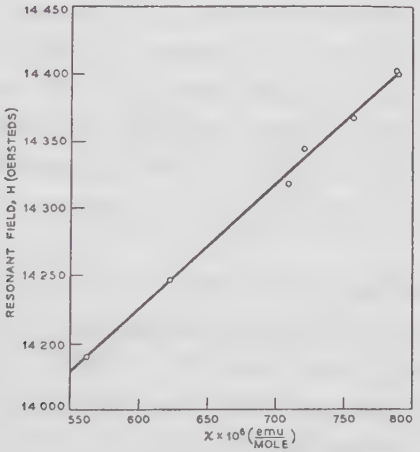


Abb. 38: The experimentally observed field for resonance of the Pd^{105} NMR in palladium metal versus the susceptibility with temperature the inplicit variable.

(nach[16])

In der vorliegenden Arbeit ist die Pd-Knightverschiebung nicht durch die Temperatur, sondern durch die Wasserstoffbeladung verändert worden (Abb. 11). Die Ergebnisse sind auch hier der Suszeptibilität gegenüber gestellt worden, und es ergab sich ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen (Abb. 9).

Die Steigung der $H_R(\chi)$-Geraden von α-PdH_n ist jedoch mit 76 G/100 · 10^{-6} $cm^3 mol^{-1}$ bei 2,76 MHz kleiner als der Wert von etwa 90 G/100 · 10^{-6} $cm^3 mol^{-1}$ von Seitchik et al. bei 2,68 MHz an Pd(T). Die beiden Steigungen liegen aber in derselben Größenordnung, obwohl sie einerseits die Temperatur und andererseits die H-Beladung (bzw. den H_2-Druck) als implizite Parameter enthalten. Offenbar gelten die Beziehungen (8) und (9) bezüglich T und n_e.

Die in dieser Arbeit angegebene Linienbreite von (14,5 ± 1)G für reines Pd ist bei der sehr großen Modulationsamplitude 4000 gemessen worden; bei der Modulation 2000 ergab sich ein Wert von (13 ± 1)G. Seitchik et al. fanden eine Pd-Linienbreite von (9 ± 2)G, die zutreffender als der Wert dieser Arbeit ist. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß der Hauptbeitrag zur Linienbreite durch eine lokale Variation der Knightverschiebung und durch Quadrupolverbreiterung verursacht wird, die beide aus Spannungen, Versetzungen und Fehlstellen in der Probe hervorgehen können.

Das eigentliche Ziel der Arbeit von Seitchik et al.[16] war es, die einzelnen Beiträge zur Suszeptibilität und Knightverschiebung im Pd zu bestimmen und ein K-χ-Diagramm zu konstruieren, wie es in der vorangegangenen Arbeit von Clogston, Jaccarino und Yafet[15] für Pt geschehen war. Das K-χ-Diagramm des Palladiums ist in Abb. 39 wiedergegeben. Suszeptibilität und Knightverschiebung wurden aus den Beiträgen der Gleichungen (8) und (9) zusammengesetzt. Die Autoren gestehen, daß mit dem Diagramm der Bahnbeitrag $K_{vv} = \beta \cdot \chi_{vv}$ mehr geschätzt als bestimmt wurde, nachdem $K_{dia} = 0$ angenommen, die Größe $K_s = \alpha_s \cdot \chi_P^s$ näherungsweise berechnet und $K_d(T) = \alpha_d \cdot \chi_P^d(T)$ aus der Temperaturabhängigkeit der Knight-

verschiebung und Suszeptibilität erhalten worden war.

Nichtsdestoweniger liegt der mit dem Diagramm geschätzte Bahnbeitrag von $30 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol zur Suszeptibilität in der richtigen Größenordnung. Denn erst kürzlich erschien von Place und Rhodes[48] eine numerische Berechnung des Bahnbeitrages χ_{vv} aus der Bandstruktur des d-Bandes, mit der für Pd eine Bahnsuszeptibilität der d-Elektronen von $46 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol interpoliert wird. Die Autoren bestätigen in ihrer Arbeit auch den Ansatz von Clogston et al.[15], χ_{vv} ungefähr proportional zu dem Produkt $N_o \cdot N_u$ anzunehmen, wobei N_o und N_u die Anzahl der besetzten und unbesetzten Zustände im d-Band ist.

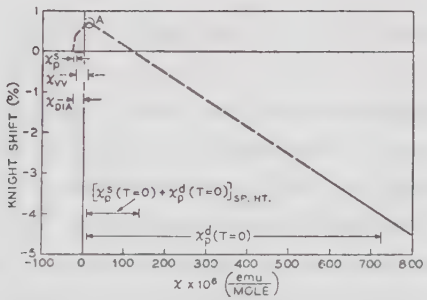


Abb. 39: A complete Knight shift versus susceptibility diagram for palladium metal. The solid line is the "observed" portion of the diagram

(nach[16])

Indessen wird in Palladium und α-PdH_n diese Bahnsuszeptibilität und Bahn-Knightverschiebung der d-Elektronen von der Spinsuszeptibilität und Spin-Knightverschiebung der d-Elektronen fast völlig überdeckt. Da überdies die Summe $\frac{2}{3}\chi_P^s + \chi_{dia_d} + \chi_{vv} < 10 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol ist, kann man all diese Beiträge gegen $\chi_P(T) > 400 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol praktisch vernachlässigen. Nicht anders verhält es sich mit der Knightverschiebung, die nahezu ausschließlich durch $K_d(n_e, T)$ gegeben ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die von Seitchik et al.[16] entwickelten

Vorstellungen vom Palladium weitgehend auf α-Palladiumwasserstoff übertragen werden können, wenn man neben der Temperatur die Wasserstoffbeladung oder Elektronenkonzentration n_e als Parameter einführt, wie es in den Gleichungen (8), (9) und (10) geschehen ist. Die lineare Änderung der Pd-Knightverschiebung mit der Wasserstoffbeladung bestätigt gleichermaßen wie die Suszeptibilität die Vorstellungen von der Bandstruktur des Metalls und das Auffüllen des 4d-Bandes beim Einbau von Wasserstoff.

Es ist in dieser Arbeit nur von der Pd-Resonanz in α-PdH_n berichtet worden. Die Versuche, die Pd-Resonanz in ß-PdH_n zu finden, stehen noch am Anfang und haben bisher keinen Erfolg gebracht; sie können erst im Anschluß an diese Arbeit fortgeführt werden.

b) Die Knightverschiebung der Protonenlinie in ß-PdH_n

Norberg[49] hat 1952 die Knightverschiebung der Protonenlinie in Palladiumwasserstoff zum ersten Mal gemessen. Er verwendete einen zu einer Spule gewickelten Pd-Draht, der nach einer Glimmentladungsmethode in einer H_2-Athmosphäre beladen wurde. Die Spule diente dann als Resonanzspule des Spektrometers. Für den diamagnetischen ß-Palladiumwasserstoff fand Norberg eine negative Verschiebung von (17 $\pm$ 4) ppm gegen Wasser. Da bei den Messungen von Norberg kein definiertes thermodynamisches Gleichgewicht herrschte und die ß-Phase wahrscheinlich nicht homogen war (die Linienbreite mit 60 - 90 mG ist zwei- bis dreimal größer als in dieser Arbeit), ist der von Norberg gemessene Wert von -17 ppm ein Mittelwert. Die Übereinstimmung mit den Werten dieser Arbeit, die bei 25°C innerhalb der ß-Phase zwischen -14 und -21 ppm liegen, ist sehr gut.

Die großen Entmagnetisierungsverschiebungen der Protonenresonanz, die Norberg[49] mit massivem Pd-Draht im Zweiphasengebiet des α→ ß-Übergangs erhalten hat, treten in dieser Arbeit durch die hohe diamagnetische Verdünnung des Palladiummohrpulvers mit Al_2O_3-Pulver nicht auf. Nach einer von Schreiber und Graham[67] angegebenen Formel beträgt für die vorliegenden

Messungen die in die umgekehrte Richtung weisende Verschiebung über den gesamten Bereich des Phasenübergangs höchstens 2 ppm; in der ß-Phase ist die Entmagnetisierungsverschiebung kleiner als 0,1 ppm und kann gegen den Meßfehler vernachlässigt werden.

Mit einem hochauflösenden 60 MHz-Kernresonanzspektrometer der Fa. Varian haben 1964 Fert und Averbuch[50] die Knightverschiebung des Wasserstoffs in Palladium ebenfalls bei Zimmertemperatur gemessen. Ihre Probe bestand aus Pd-Feilspänen, die sie unter einem H_2-Druck von 1-5 kp/cm^2 mit Wasserstoff beladen hatten.

Die Autoren fanden - wie diese Arbeit - eine Zunahme der Knightverschiebung mit steigendem Wasserstoffgehalt. Innerhalb der ß-Phase erhielten sie -23ppm für n = 0,6 und -28,5 ppm für n = 0,8, beide Werte auf das nackte Proton bezogen. Da die chemische Verschiebung des nackten Protons gegen Wasser -25,6 ppm beträgt[65], entspricht diesem Ergebnis eine Verschiebung gegen Wasser von -48,6 ppm für n = 0,6 und -54,1 ppm für n = 0,8. In dieser Arbeit wurde für 25°C gegen H_2O eine Verschiebung von -11 ppm bei n = 0,6 nach -21 ppm bei n = 0,7 gefunden (Beladungswerte aus den p(n)-Kurven von Wicke und Nernst[23]). Die Übereinstimmung der Mittelwerte der Ergebnisse ist schlecht. Darüber hinaus ändert sich die in dieser Arbeit im thermodynamischen Gleichgewicht gemessene Verschiebung viermal stärker als die von Fert und Averbuch gefundene. Wie Norberg verwendeten auch diese Autoren eine Probe, deren ß-Phase keine homogene Gleichgewichtsphase war, so daß sie eine Linie von einigen Hundert Hz Breite bekamen (anstelle von 150 Hz wie diese Arbeit) und nur mittlere Verschiebungen aufnahmen.

Die Knightverschiebung der Protonenlinie in ß-PdH_n haben Fert und Averbuch nach Gleichung (4) außerdem berechnet[50], nachdem sie die Größen χ_p und $\langle |\psi_F(o)|^2 \rangle$ bestimmten. Zur Berechnung der Elektronendichte am Ort des Protons verwendeten sie ein Modell fast freier 5s-Elektronen; die Pd-Ionen wurden als vollständig durch die 4d-Elektronen abgeschirmt angesehen,

so daß nur die Protonen ein Störpotential für die 5s-Elektronen darstellten. Die Paulische Spinsuszeptibilität schützten die Autoren zu $1,0 \cdot 10^{-6}$ emu für n = 0,65 und zu $1,06 \cdot 10^{-6}$ emu für n = 0,8 ab. (Zum Vergleich: Seitchik et al.[16] ermitteln für χ_p^s bei n = 0,5 den Wert $6,2 \cdot 10^{-6}$ emu/mol.) Fert und Averbuch haben mit ihren Werten eine Protonenverschiebung in ß-PdH_n gegen das nackte Proton bei 300° K von -21,5 ppm für n = 0,65 und von -23,5 ppm für n = 0,8 berechnet, was einer Verschiebung gegen Wasser von -47,1 ppm bzw. -49,1 ppm entspricht. Die mittlere Übereinstimmung dieser theoretischen Verschiebung mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist schlecht, und die theoretische Änderung der Verschiebung mit der Wasserstoffkonzentration ist gegenüber den Meßwerten dieser Arbeit um eine Größenordnung zu klein.

Vielleicht sollte an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die negativen, in Richtung kleinerer H_o-Feldstärken weisenden Verschiebungen eine positive Knightverschiebung bedeuten, da durch die Zunahme ΔH des Magnetfeldes am Kernort die Resonanzbedingung bereits bei kleineren äußeren H_o-Feldstärken erfüllt ist, während es sich bei negativen Knightverschiebungen gerade umgekehrt verhält.

Die in dieser Arbeit gefundene positive Knightverschiebung der Protonen in ß-PdH_n nimmt innerhalb der ß-Phase mit der Wasserstoffbeladung stark zu (Abb. 12), dagegen nimmt die Suszeptibilität in der ß-Phase etwas ab (Abb. 17), obwohl mit der positiven Änderung der Knightverschiebung K_s ein Anwachsen der Spinsuszeptibilität χ_p^s verbunden ist (Gleichung (8) und (10)). Dennoch besteht zwischen Knightverschiebung und Gesamtsuszeptiblität der ß-Phase eine streng lineare Abhängigkeit (Abb. 18), und es sieht so aus, als ob die abnehmenden Beiträge der d-Elektronen zur Gesamtsuszeptibilität die Zunahme der s-Spinsuszeptibilität linear überdecken.

Wenn man nur eine kleine Änderung der Spinsuszeptibilität des 5s-Bandes annimmt, dann führt die Gleichung (4) zu dem Schluß, daß das Ansteigen der Knightverschiebung durch ein Anwachsen des Ausdrucks $\langle|\psi_F(0)|^2\rangle$ hervor-

gerufen wird. Die von Fert und Averbuch[50] in dieser Art durchgeführte Rechnung liefert jedoch für die Änderung der Knightverschiebung mit der Wasserstoffkonzentration einen Wert, der gegenüber den Ergebnissen dieser Arbeit um den Faktor 10 zu klein ist. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß das Ansteigen der Knightverschiebung mit der H-Beladung zum überwiegenden Teil durch ein Anwachsen der Spinsuszeptibilität bewirkt wird.

Es ist noch auf eine Arbeit von Spalthoff[51] einzugehen, der unter anderem die Verschiebung der Protonenlinie in $PdH_{0,63}$ als Funktion der Temperatur gemessen hat. Er erhielt für Temperaturen oberhalb $-80^{o}C$ eine temperaturunabhängige Verschiebung von +23 ppm gegen Plexiglas.

Das Ergebnis steht im Widerspruch zu den Meßergebnissen von Norberg[49], Fert und Averbuch[50] und dieser Arbeit, die alle negative Verschiebungen gegen Substanzen wie Wasser oder Neopentan für ß-PdH_n erbrachten. Nun können die Ergebnisse Spalthoffs mit Ungenauigkeiten insofern behaftet sein, als er die Verschiebungen gegen die sehr weit entfernt liegende Fluorlinie von Teflon gemessen hat. Deshalb kann auch die Absolutmessung des Abstandes der Fluorlinie von der Protonenlinie in Plexiglas einen kleinen Fehler tragen, wodurch der Nullpunkt der Knightverschiebung bei Spalthoff um etwa 0,3 G nach unten gerutscht sein kann.

Mit einer derartigen Korrektur zeigen die Protonenlinien Spalthoffs in den Metallhydriden von Th, Ti, Zr, Ta und Pd negative Verschiebungen gegen Plexiglas, die bei tiefen Temperaturen stark zunehmen und Werte zwischen 150 und 250 ppm erreichen.

In diesem Zusammenhang muß außerdem auf den Irrtum Spalthoffs[51] hingewiesen werden, negative Verschiebungen in Richtung kleinerer Feldstärken bedeuteten auch negative Knightverschiebungen. Gerade das Gegenteil ist der Fall: bei konstanter Frequenz stellen Verschiebungen in Richtung kleinerer angelegter Felder positive Knightverschiebungen dar und umgekehrt.

Die Messungen Spalthoffs müssen daher neu interpretiert werden. So sind die an den Metallhydriden von Th, Ti, Zr, Ta und Pd gefundenen Verschiebungen positive Knightverschiebungen, die durch s-Leitungselektronen nach Gleichung (4) verursacht werden, während die durch indirekte Hyperfeinwechselwirkung erzeugte Knightverschiebung am UH_3 negativ ist.

In dieser Arbeit ist nur über die Protonenresonanz in ß-PdH_n berichtet worden. Die Untersuchung der Protonenresonanz in α-PdH_n steht noch aus und soll erst im Anschluß an diese Arbeit durchgeführt werden. Erste Versuche mit der zur ß-PdH_n-Linie verwendeten Probe haben noch keinen Erfolg gebracht.

2. Suszeptibilität und Aktivierungsenergie der VI/IX-Legierungen

Bisher sind über den Zusammenhang von Aktivierungsenergie und magnetischer Suszeptibilität eines Katalysators noch keine Modellvorstellungen entwickelt worden[58]. Die elektronischen Eigenschaften eines T-Metall-Katalysators werden in der Katalyse gewöhnlich durch den "elektronischen Faktor" beschrieben[20,53], der die Anzahl der d-Löcher des Katalysators berücksichtigt und für Donatorreaktionen eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie zur Folge hat.

Für B-Metall-Katalysatoren, in denen die d-Lücken aufgefüllt sind und nur das s-Band entsprechend der Valenzelektronenzahl mehr oder weniger besetzt ist, hat Schwab als erster einen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Elektronenkonzentration von Hume-Rothery-Phasen festgestellt[17]. So stieg z.B. in der α-Phase von fcc-Silberlegierungen die Aktivierungsenergie des Ameisensäurezerfalls mit der Elektronenkonzentration an.

Vergleicht man die von Schwab[17] an dem System Cu/Sn gefundenen Aktivierungsenergien q des HCOOH-Zerfalls (Abb. 40) mit der Molsuszeptibilität des Cu/Zn-Systems (Abb. 41), so stellt man eine überraschend gute Parallelität der q(c)- und der negativ genommenen χ(c)-Kurve[54] fest; besonders be-

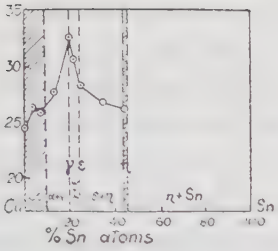
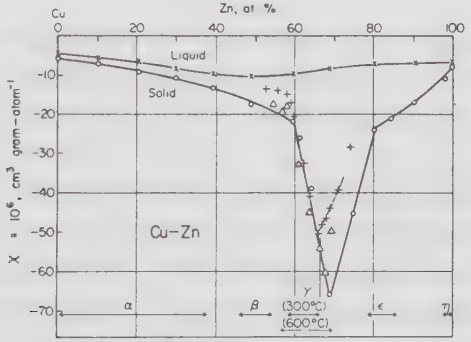


Abb. 40: Aktivierungsenergie des Cu/Sn-Systems (nach[17])

merkenswert ist die Übereinstimmung in der γ-Phase zwischen dem "anomalen Diamagnetismus" und der auffallend hohen Aktivierungsenergie.



χ(c) of solid and liquid Cu-Zn alloys; (○) samples are quenched from 600°C

Abb. 41: (nach[54])

Wenn die Paulische Spinsuszeptibilität und die Zustandsdichte an der Fermikante näherungsweise proportional sind, dann besteht jene Parallelität auch zwischen der Zustandsdichte $N(E_F)$ und der Aktivierungsenergie.

Ein in diese Richtung weisendes Verhalten zeigen die Aktivierungsenergien des Ameisensäurezerfalls an Palladiumwasserstoff, wo mit hoher Spinsuszeptibilität von α-PdH_n eine sehr niedrige Aktivierungsenergie und mit der diamagnetischen Suszeptibilität von ß-PdH_n eine hohe Aktivierungsenergie

gepaart ist[55].

So könnte man denn für eine Donatorreaktion annehmen, daß die Aktivierungsenergie und die negativ genommene Suszeptibilität sich in etwa gleicher Weise mit der Elektronenkonzentration ändern. Physikalisch hieße das, die Vergiftung eines Katalysators stiege mit der Abnahme der Zustandsdichte $N(E_F)$ an, oder umgekehrt: je größer die Zustandsdichte auf der Fermifläche ist und je mehr Zustände damit für die kurzzeitig aufzunehmenden Elektronen adsorbierter Moleküle zur Verfügung stehen, desto wirksamer ist der Katalysator und desto kleiner ist die Aktivierungsenergie.

Für eine Akzeptorreaktion gälte folglich das Umgekehrte, was hieße, die Aktivierungsenergie und die (ohne Vorzeichenänderung genommene) Suszeptibilität zeigten einen etwa parallelen Verlauf.

Etwas derartiges ist nun in der vorliegenden Arbeit an VI/IX-Legierungen von Mo, W, Rh und Ir gefunden worden. Obgleich der Ameisensäurezerfall an PdH_n, Cu, Ag, Au und anderen B-Metallen mit einer Donatorreaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt abläuft[18], müßte der HCOOH-Zerfall an den VI/IX-Legierungen als Akzeptorreaktion aufgefaßt werden, damit man mit den oben angeführten Vorstellungen den ähnlichen Verlauf der $\chi(c)$- und q(c)-Kurven erklären kann.

Inwieweit diese Vorstellungen richtig sind, bleibt allerdings aufgrund der wenigen Meßergebnisse offen. Der Einfluß der offenen d-Bänder von Übergangsmetallen auf die Katalyse ist bisher, abgesehen vom elektronischen Faktor, kaum untersucht und begründet worden. Zu klären wäre deshalb auch die Frage, ob sich die für s-Elektronen eines B-Metalls gewonnenen Vorstellungen ohne weiteres auf die d-Elektronen eines T-Metalls übertragen lassen.

3. Das paramagnetische Verhalten der Pd-Ag-, Pd-Ag-Fe- und Pd-Ag-Cr-Legierungen

a) Das Pd/Ag-System

Die Suszeptibilität des Pd/Ag-Systems lieferte lange Zeit ein schwerwiegendes Argument für die Annahme von 0,5 bis 0,6 Löchern im 4d-Band des Palladiums[56]. Zu diesem Schluß gelangt man, wenn man die Gültigkeit des Starren Bändermodells voraussetzt.

Inzwischen haben de Haas - van Alphen-Messungen von Vuillemin[3] gezeigt, daß reines Palladiummetall nur 0,36 4d-Löcher pro Atom besitzt,und Shimizu[57] hat aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität 0,32 4d-Löcher berechnet.

Ein Abweichen vom Starren Bändermodell stellten Vogt, Oehler und Treutmann durch Suszeptibilitätsmessungen an verdünnten binären und ternären Lösungen von Rh und Ag in Pd fest[58]. Diese vom starren Bandverhalten abweichenden Ergebnisse erklären Hahn und Treutmann[59] durch ein einfaches Modell für die Zustandsdichtefunktion von Pd und deren Änderung durch Fremdatomstreuung.

Dessen ungeachtet spricht für die Gültigkeit des Starren Bändermodells die Suszeptibilität der Palladiumlegierungen mit H, B, Ag, Cu, Au, Ti, V, Mo, Ta, Al, Su, W und anderen Metallen[25-28,60], die sich durch die in Gleichung (29) definierte Elektronenkonzentration n_e übereinstimmend auf dem Kurvenzug der Pd/Ag-Suszeptibilität darstellen läßt. Nach Frieske und Mahnig[10] ist daher in dieser Arbeit die Suszeptibilität des 4d-Bandes in den Pd-Ag-Fe- und Pd-Ag-Cr-Legierungen anhand der Elektronenkonzentration n_e der Legierungen aus den Suszeptibilitätsisothermen des Pd/Ag-Systems entnommen worden.

b) Das System Pd/Ag/Fe

In die Auswertung der Meßergebnisse sind bereits etliche Annahmen eingegangen. So wurde die Gültigkeit des Starren Bändermodells und die Existenz von Fe^{3+}-Ionen in den Legierungen zunächst vorausgesetzt und hinterher durch die geschlossene Darstellung der Meßergebnisse als Funktion der Elektronenkonzentration begründet. Daneben wurde auf die ferromagnetische Kopplung der Eisenmomente über das 4d-Band der Legierungen hingewiesen.

Hier sollen nun die Ergebnisse dieser Arbeit an $Pd\text{-}Ag\text{-}Fe_{1\text{-}7\ \%}$ mit denen von Frieske und Mahnig[10] an $Pd\text{-}H\text{-}Fe_{3\text{-}9\ \%}$ verglichen und auf Unterschiede hingewiesen werden.

Wie die Suszeptibilitätskurve des Pd/Ag-Systems durchhängt gegenüber der Kurve von PdH_n, so hängen auch die Suszeptibilitätskurven der Pd-Ag-Fe-Legierungen gegenüber denjenigen der Pd-H-Fe-Legierungen durch.

Nach Abzug der Bandsuszeptibilität-die auch den Diamagnetismus der Legierung enthält - von der Gesamtsuszeptibilität bekommt man die Suszeptibilität der lokalen Eisenmomente, die einem Curie-Weiss-Gesetz gehorcht. Für genügend hohe Temperaturen ergeben sich für die silber- und die wasserstoffhaltigen Legierungen Curie-Weiss-Geraden und ein effektives magnetisches Moment von 5,9 bis 6,0 μ_B. Die bei der Auswertung gemachte Annahme von Fe^{3+}-Ionen mit $S = 5/2$ und $z_{Fe} = 3$ ist daher voll gerechtfertigt. Sie steht im Einklang mit den Suszeptibilitätsmessungen von Burger, Vogt und Wucher[61] und mit Mössbauer-Untersuchungen von Mahnig und Wicke[31]. Gleichzeitig kann die Vorstellung eines vollständig aufgespaltenen virtuell gebundenen d-Zustandes, wie sie Daniel[62] für Pd-H-Fe-Legierungen hoher Wasserstoffkonzentration entwickelt hat, auf die Pd-Ag-Fe-Legierungen übertragen und als richtig angesehen werden. Das Friedelsche Bild der lokalen Eisenmomente in PdH_n ist in Abb. 42 wiedergegeben und wurde wie in der Arbeit Daniels[62] dargestellt. Aufgrund der Meßergebnisse der vorliegenden Arbeit gilt es

auch für die Eisenmomente in Pd-Ag und in reinem Pd.

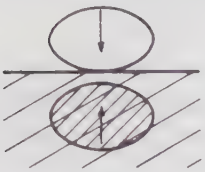


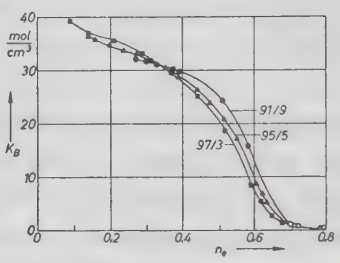
Abb. 42: Lokales Eisenmoment in Pd-H-Fe- und Pd-Ag-Fe-Legierungen

Die mit den Curie-Weiss'schen Geraden erhaltenen Kopplungskonstanten sind, Frieske und Mahnig[10] folgend, in einen der Fe-Konzentration proportionalen Anteil und in einen "d-Band-Anteil" aufgespalten worden. Der Fe-proportionale Anteil ist dann der direkten Dipol-Dipol-Kopplung (ohne irgendeine Verstärkung) zuzuschreiben, während der übrige Anteil eine indirekte, zusätzliche Kopplung der lokalen Momente durch Spinpolarisation der 4d- und 5s-Elektronen auf der Fermifläche berücksichtigt und als Verstärkungsfaktor auf den Fe- proportionalen Anteil wirkt. Diese Ansicht unterscheidet sich von den Vorstellungen Frieskes und Mahnigs[10], die den d-Band-Anteil als Kopplungsbeitrag der Lücken im 4d-Band der Legierung verstehen.

Die Fe-proportionalen Kopplungskonstanten erhielten Frieske und Mahnig an den Pd-H-Fe-Legierungen aus den Grenzwerten für hohe Elektronenkonzentrationen (n_e = 0,8); sie bekamen einen Wert von 3,2 mol/cm^3 pro At.-% Fe. Da die homogenen Pd-Ag-Fe-Legierungsreihen bei n_e = 0,55 abbrechen, war in dieser Arbeit ein Grenzverhalten wie bei den Pd-H-Fe-Reihen nicht beobachtbar. Die gegen n_e aufgetragenen Kopplungskonstanten ließen sich aber durch Abzug eines Fe-proportionalen Anteils zur Deckung bringen, der mit 4,2 mol/cm^3 pro At.-% Fe um ein Viertel größer als bei den Pd-H-Fe-Legierungen ist.

Der übrigbleibende "d-Band-Anteil" der Kopplungskonstanten stimmt bis n_e = 0,50 zwischen den silberhaltigen Legierungen (Abb. 33) und den wasserstoffhaltigen Legierungen (Abb. 43) fast genau überein. Indessen ist der beobachtbare Bereich beim Pd/Ag/Fe-System zu klein, um den beim Pd/H/Fe-System

auftretenden Abfall der $K(n_e)$-Kurve beurteilen zu können. Von der Kurve mit 1 % Fe abgesehen, tritt bis $n_e = 0,55$ noch kein Abfall in der d-Band-Verstärkung der Kopplungskonstante ein.



d-Band-Anteil der Kopplungskonstanten.

Abb. 43: (nach[10]; Kurvenparameter: Pd/Fe-Konzentration der Pd-H-Fe-Legierungen)

Zwischen $n_e = 0$ und $n_e = 0,50$ nimmt die d-Band-Kopplung vielmehr in ähnlicher Weise mit der Elektronenkonzentration ab wie die Suszeptibilität und die Zustandsdichte. Ein derartiges Verhalten wäre nicht überraschend, wenn man annimmt, daß die Kopplung über das d-Band durch Spinpolarisation erfolgt und damit in einem unmittelbaren Zusammenhang mit der Zustandsdichte steht. In diesem Bild wäre allerdings nach $n_e = 0,55$ kein weiterer Abfall der $K(n_e)$-Kurve zu erwarten, und der noch gebliebene Wert von 20 $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ müßte Grenzwert sein, der den Anteil der Kopplung über das 5s-Band darstellte. Der hohe Wert der s-Band-Verstärkung der Kopplungskonstante müßte aber noch erklärt werden. (Zum Vergleich: Weiß[34] hat an Manganmomenten in Kupfer eine Kopplungskonstante von ungefähr 3 $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ erhalten.) Inwieweit diese Vorstellungen zutreffend sind, kann mit den auf $n_e < 0,55$ beschränkten Meßergebnissen nicht gesagt werden. Frieske und Mahnig führen den d-Band-Anteil der Kopplungskonstanten auf die Kopplung der Lücken im 4d-Band zurück.

Zusammenfassend kann man sagen, daß in dieser Arbeit die Ergebnisse und Überlegungen Frieskes und Mahnigs im wesentlichen bestätigt werden. Es konnte

damit, was bereits im Anfang vermutet wurde, ein äußerst ähnliches magnetisches Verhalten der Pd-H-Fe- und Pd-Ag-Fe-Legierungen aufgezeigt werden.

Nun sollen noch einige Arbeiten diskutiert werden, deren Annahmen, Ergebnisse und Schlüsse nicht unmittelbar mit den Vorstellungen dieser Arbeit übereinstimmen.

Es geht dabei in erster Linie um die Existenz von Fe^{3+}-Ionen im Palladium mit Spin 5/2 und einem effektiven magnetischen Moment von 5,92 μ_B bzw. einem Sättigungsmoment von 5 μ_B. Im Gegensatz zu diesem Modell hat die Auswertung von Messungen der Neutronenbeugung an Pd-Fe-Legierungen ergeben, daß die in Pd eingebauten Eisenatome kleinere Momente tragen. Für das Fe-Sättigungsmoment wurde von Cable et al.[68] (3,1 ± 0,2) μ_B, von Philips[69] (3,9 ± 0,5) μ_B und von Low und Holden[70] (3,5 ± 0,4) μ_B gefunden. Alle Autoren erhielten ihre Ergebnisse mit der Annahme, daß der magnetische Formfaktor für die Eisenatome in Palladium derselbe sei wie für die Atome in reinem Eisen. Ob diese Näherung zutreffend ist, bleibt offen; denn im Bild der aufgespaltenen virtuell gebundenen 3d-Zustände der Eisenmomente wird sich die Elektronenverteilung der Fe-Atome in Pd von der Verteilung in reinem Eisen weitgehend unterscheiden. Die Neutronenbeugungsexperimente können deshalb durchaus mit einem auf den virtuell gebundenen d-Zustand des Eisens angepaßten Formfaktor zu höheren Sättigungsmomenten in der Größe von 5 μ_B führen, die dann nicht länger zu den Vorstellungen dieser Arbeit in Widerspruch stünden.

Die hier vertretenen Überlegungen werden auch durch die Messungen von Crangle[71] gestützt, der die ferromagnetischen Sättigungsmomente von Pd-Fe-Legierungen mit Fe-Konzentrationen zwischen 1,25 und 15,75 At.-% gemessen hat. Er stellte eine charakteristische Abnahme der auf die Eisenatome bezogenen Sättigungsmomente mit dem Eisengehalt fest, die der Abnahme der Suszeptibilität des Pd/Ag-Systems sehr ähnlich ist; z. B. fand er für 3 % Fe ein Moment von 7,8 μ_B und für 15,75 % von 5,1 μ_B pro eingebautes Fe-Atom.

Wenn man nun das über 5 μ_B pro Eisenatom hinausgehende Moment der polarisierten Pd-Matrix zuordnet, dann sollte mit zunehmender Auffüllung des 4d-Bandes durch die drei äußeren Fe-Elektronen die Spinpolarisation der Matrix abnehmen und bei aufgefülltem 4d-Band ganz verschwinden. Mit Fe^{3+}-Ionen ist bei 15,75 % Fe die Elektronenkonzentration der Legierung $n_e = 0,47$ und das 4d-Band infolgedessen fast aufgefüllt. Die Pd-Matrix dieser Legierung wäre daher nur noch sehr schwach polarisierbar, und es trügen dann die Eisenmomente allein zur Sättigungsmagnetisierung bei. Der von Crangle bei 15,75 % Fe gefundene Wert von 5,1 μ_B ist in diesem Sinne eine schöne Bestätigung für die Vorstellung von Fe^{3+}-Ionen mit Spin 5/2 in Pd-Fe-Legierungen.

Daneben haben Clogston et al.[72] zwei Legierungen des Systems Pd/Ag/Fe magnetisch untersucht. Die Sättigungsmomente von 9,7 μ_B für $Pd_{0,99}$ $Fe_{0,01}$ und 6,3 μ_B für $Pd_{0,74}$ $Ag_{0,25}$ $Fe_{0,01}$ lassen sich wie die Ergebnisse von Crangle mit demselben Modell in derselben Weise deuten und gleichzeitig wird die Bandauffüllung der Legierungen durch die äußeren Ag- und Fe-Elektronen bestätigt.

In der von Clogston et al.[72] entwickelten Theorie bleibt dieser Gesichtspunkt unberücksichtigt, so daß die Autoren zu anderen Ergebnissen kommen. Zur Deutung der paramagnetischen Suszeptibilität der Legierungen oberhalb des Curiepunktes nehmen Clogston et al. die effektiven magnetischen Momente, die an den Eisenatomen lokalisiert sind, proportional zur Suszeptibilität der Matrix an, und erhalten damit Riesenmomente in der Größe von 12 μ_B.

Takahashi und Shimizu[73] haben aber gezeigt, daß der Ansatz von Clogston et al.[72] besonders bei hohen Temperaturen zu falschen Ergebnissen führt. Diese Autoren entwickelten daher ein anderes phänomenologisches Modell, in welchem nicht nur die effektiven magnetischen Momente, sondern auch die Curietemperatur der Momente von der Suszeptibilität der Matrix abhängt. Da Takahashi und Shimizu[73] wie Clogston et al.[72] die Bandauffüllung der Legierung durch die Eisenatome nicht berücksichtigten, wodurch die Sus-

zeptibilität der Matrix jedoch merklich erniedrigt würde, führt das Modell zu einem Eisenmoment mit Spin 3/2, das gegenüber dem Moment mit Spin 5/2 deutlich zu klein ist. Infolgedessen ist die Übereinstimmung der semiempirischen Modellrechnungen mit den von Clogston et al.[72] gemessenen Sättigungsmomenten und mit dem Verlauf der $\chi(T)$-Kurve von $Pd_{0,99}Fe_{0,01}$ nach Gerstenberg[28] unbefriedigend. Gleichwohl bleibt in diesem Zusammenhang zunächst ungeklärt, ob sich mit dem Modell von Takahashi und Shimizu unter Berücksichtigung der Bandauffüllung durch die eingebauten Eisenelektronen für die Eisenionen ein Spin von 5/2 und eine bessere Übereinstimmung mit den Experimenten ergibt.

Schließlich sei noch auf eine Arbeit von Craig et al.[74] hingewiesen. Diese Autoren haben Mössbauer-Untersuchungen an ferromagnetischen Pd-Fe-Legierungen durchgeführt und die Sättigungswerte des Hyperfeinfeldes am Ort des Eisenkerns bestimmt. Auch in diesem Fall läßt sich die Änderung des Hyperfeinfeldes mit der Fe-Konzentration anhand der hier vertretenen Modellvorstellung erklären. Wie die Magnetisierung der Legierungen setzt sich das Hyperfeinfeld am Ort des Eisenkerns aus der Spinpolarisation der Pd-Matrix und dem Feld des Eisenatoms zusammen, wobei der Beitrag der Matrix in die Richtung des äußeren Feldes und das Hyperfeinfeld des Eisenatoms am Kernort in die entgegengesetzte Richtung zeigt. Die Meßergebnisse von Craig et al. zeigen, daß mit zunehmender Eisenkonzentration x_{Fe} der Matrixbeitrag zum Hyperfeinfeld H_i sinkt und ab $Pd_{0,80}Fe_{0,20}$ ganz verschwindet, denn die $H_i(x_{Fe})$-Kurve verläuft äußerst ähnlich der Suszeptibilitätskurve des Pd/Ag-Systems. Wenn man wieder die Elektronenkonzentration der Pd-Fe-Legierungen mit Fe^{3+}-Ionen definiert, dann spiegelt die $H_i(x_{Fe})$-Kurve unverkennbar die Auffüllung des 4d-Bandes wider, die bei $x_{Fe} = 0,20$ oder $n_e = 0,60$ vollständig ist. In der Tat ergeben die Messungen von Craig et al.[74], daß das Hyperfeinfeld bei noch höheren Eisenkonzentrationen sich nicht mehr ändert und konstant bleibt. Es spricht für die Richtigkeit der in der vorliegenden Arbeit vertretenen Vorstellungen, wie mit dem starren Bändermodell, der Annahme von Fe^{3+}-Ionen mit Spin 5/2 und der Bandauffüllung der zugrunde-

liegenden Legierung mit drei Elektronen je Eisenatom die verschiedenen Experimente übereinstimmend gedeutet werden können.

Abschließend soll noch auf den Zusammenhang zwischen dem homogenen Bereich der α-Phase im Phasendiagramm des Systems Pd/Ag/Fe und der Elektronenkonzentration der Legierungen hingewiesen werden. Von den Legierungen der Reihe $Pd/Ag/Fe_{1\ \%}$, die in 10 At.-%-Schritten vorlagen, setzte bei 60 % Ag eine starke ferromagnetische Verunreinigung ein, die offenbar durch nicht legiertes Eisen verursacht wurde. Bei den anderen Reihen setzte eine äußerst geringe Verunreinigung mit der letzten Legierung zwischen n_e = 0,50 und 0,55 ein. Wahrscheinlich stiege auch hier der Verunreinigungsgrad, der von nicht legiertem Eisen oder einer ferromagnetischen Pd-Fe-Legierung herrührt, mit steigendem Silbergehalt oberhalb n_e = 0,55 stark an; eine derartige Legierung stand aber bei den Reihen mit mehr als 1 % Fe nicht zur Verfügung.

Die Reihe mit 1 % Fe wurde röntgenographisch untersucht; die Kristalloflex-Aufnahmen zeigten die ganze Reihe einphasig mit fcc-Struktur. Eine Phase, welche die ferromagnetischen Verunreinigungen hervorrief, konnte auf diese Weise nicht festgestellt werden. Bei den Proben der Zusammensetzung $Pd_{0,09}Ag_{0,90}Fe_{0,01}$ und $Ag_{0,99}Fe_{0,01}$ konnten dagegen mit einer Mikrosonde Fe-Einschlüsse beobachtet werden.

Offenbar liegt eine homogene Lösungsphase vor, solange die Elektronenkonzentration der Legierungen den Wert 0,55 nicht übersteigt und noch 4d-Lücken vorhanden sind, die der Unlöslichkeit des Eisens im Silber entgegenwirken.

Der Verlauf der mit den Suszeptibilitätsmessungen gefundenen Lösungsgrenze stimmt mit dem Phasendiagramm von Muan[63] gut überein. Beachtet man, daß die Angaben im Diagramm Muans[63] in Gew.-% und nicht, wie in dieser Arbeit, in At.-% gemacht sind, und zeichnet man in das Phasendiagramm die Linie der Legierungen mit n_e = 0,55 ein, so liegt diese Linie in der Silberhälfte

des Pd-Winkels ganz in der Nähe der Phasengrenze des einphasigen Gebietes. Da in dieser Arbeit die Proben nicht getempert, sondern gleichsam abgeschreckt als Gußbolzen verwendet wurden, ist die Übereinstimmung der Linie $n_e = 0,55$ mit der Phasengrenze in den isothermischen Schnitten Muans bei 1000°, 1100° und 1200°C verhältnismäßig gut, zumal sich in den 3 Schnitten die Phasengrenze fast nicht ändert.

Zur Fe-Seite des Pd-Winkels weicht die Phasengrenze in den Diagrammen Muans wegen der hohen Temperaturen und der veränderten Löslichkeit des Eisens in Pd ganz erheblich von der Linie $n_e = 0,55$ ab. Der Schnittpunkt von $n_e = 0,55$ mit dem Pd-Fe-Schenkel liegt bei 18,5 At.-% oder 10,5 Gew.-% Fe. Bei Zimmertemperatur mündet etwa an dieser Stelle die Grenze der festen Pd-Fe-Lösungen im Phasendiagramm des binären Pd/Fe-Systems, die sich bei nicht zu hohen Temperaturen als α-Phasengrenze in das ternäre Pd/Ag/Fe-System fortsetzen wird. Der Gedanke der Phasengrenze in der Nähe der Linie $n_e = 0,55$ scheint daher auch von der Fe-Seite des Pd-Winkels her gesichert zu sein.

Mit diesen Vorstellungen wird erneut die Gültigkeit des Starren Bändermodells und die Wertigkeit 3 des Eisens in den Pd-Ag-Fe-Legierungen nahegelegt.

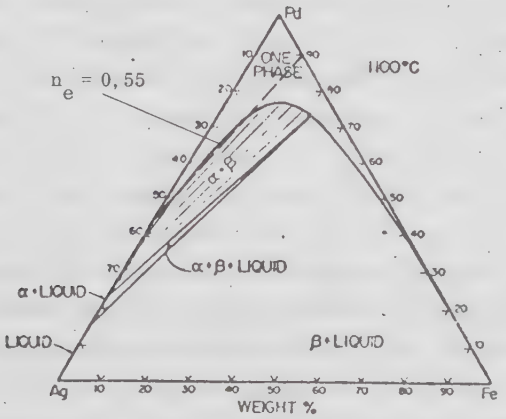


Abb. 44: Zustandsdiagramm des Pd/Ag/Fe-Systems bei 1100°C nach[63]

c) Das System Pd/Ag/Cr

Die Auswertung der Meßergebnisse hat gezeigt, daß man mit demselben Vorgehen wie bei den Pd-Ag-Fe-Legierungen zu sinnvollen Ergebnissen kommt, wenn man Cr^{2+}-Ionen in den Legierungen annimmt. Im Gegensatz zu dem eisenhaltigen System hat sich hier eine antiferromagnetische Kopplung[66] der Chrommomente ergeben.

Im folgenden sollen die an der Reihe Pd-Ag-$Cr_{2\ \%}$ erzielten Ergebnisse mit den Suszeptibilitätsmessungen von Gerstenberg an Pd-Cr-Legierungen[28] und mit ebensolchen Messungen von Burger[11] an Pd-H-Cr-Legierungen verglichen werden.

Gerstenberg hat in seiner Arbeit[28] die Meßergebnisse an den Pd-Cr-Legierungen bis 5 % Cr nur im Hinblick auf die Auffüllung des 4d-Bandes des Palladiums betrachtet, wie es für die Pd-Legierungen mit Ag, Al, Sn usw. zutrifft. Bei den Cr-reichen Legierungen ging er nicht von lokalen, antiferromagnetisch gekoppelten Chrommomenten aus, auf die man erst aus dem magnetischen Verhalten der Pd-Ag-$Cr_{2\ \%}$-Reihe schließen kann, sondern er versuchte seine Ergebnisse durch die Annahme zu deuten, daß die Chromatome beim Eintritt in das Pd-Gitter ein eigenes 3d-Band bilden. Er stellte dann fest, die Deutung der Pd-Cr-Ergebnisse sei erschwert, weil neben dem sich langsam wieder füllenden 3d-Band des Cr auch noch die 4d-Lücken beim Pd die Suszeptibilität und ihre Temperaturabhängigkeit beeinflussen.

Gerade dieser Einfluß ist es, der die Suszeptibilität der Cr-Momente überdeckt und Gerstenberg zu anderen Schlüssen führte. Aus dem nämlichen Grunde haben Frieske und Mahnig[10] die Meßergebnisse Gerstenbergs an den Pd-Fe-Legierungen[28] unter Berücksichtigung der Bandsuszeptibilität χ_B neu ausgewertet und sind erst dadurch zu konsistenten Ergebnissen gelangt.

Da die Zahlenwerte Gerstenbergs nicht vorlagen, ist eine Neuauswertung der

χ(T)-Kurven für die Pd-Cr-Legierungen nicht vorgenommen worden. In einfacher Weise kann man dagegen die Bandsuszeptibilität von der $\chi(x_{Cr})$-Kurve Gerstenbergs abziehen. Man erhält dann für die Suszeptibilität der Cr-Momente unter der Annahme von Cr^{2+}-Ionen eine monoton mit x_{Cr} steigende Kurve, die bei $n_e = 0,12$ die Suszeptibilität $\chi = 0$ hat und für 25 % Cr oder $n_e = 0,50$ etwa den Wert $400 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol erreicht. Eine solche Kurve ist in Übereinstimmung mit den Kurven in Abb. 36 und den in dieser Arbeit gemachten Annahmen. Es ist zu vermuten, daß eine Neuauswertung der χ(T)-Kurven Gerstenbergs die hier entwickelten Vorstellungen ebenfalls bestätigt.

Einfacher ist der Vergleich mit den Suszeptibilitätsmessungen Burgers[11], der für mehrere Pd-H-Cr-Legierungen hoher H-Konzentration das effektive magnetische Moment der Chromionen und die paramagnetische Curietemperatur bestimmt hat.

Für die Legierungen mit 2 At.-% Cr fand er bei $n_H = H/(Pd+Cr) = 0,60$ die Werte 4,47 μ_B und $\Theta_p = 56^oK$, bei $n_H = 0,64$ die Werte 4,53 μ_B und $\Theta_p = -60^oK$ und bei $n_H = 0,72$ die Werte 4,70 μ_B und $\Theta_p = -70^oK$. In dieser Arbeit sind für die silberreichen Legierungen mit 2 % Cr bei $x_{Ag} = 0,70$ die Werte 4,48 μ_B und -88^oK gefunden worden. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der Chrommomente in den silber- und wasserstoffhaltigen Pd-Cr-Legierungen sehr gut, und auch die Θ_p-Werte, die in dieser Arbeit mit einem Fehler von 10 % belastet sind, haben ungefähr dieselbe Größe.

Die von Burger bestimmten Cr-Momente lagen für alle untersuchten Legierungen je nach H-Beladung und Cr-Konzentration zwischen 4,26 und 4,80 μ_B.

Aus dem konstanten Wert der lokalen Chrommomente von etwa 4,5 μ_B in den Pd-H-Cr und Pd-Ag-Cr-Legierungen kann man folgern, daß die Chromatome 2 Elektronen an das gemeinsame 4d- und 5s-Band der Legierung abgegeben haben und als Cr^{2+}-Ionen vorliegen. Das lokale Moment der Cr^{2+}-Ionen geht dann aus dem nicht vollständig aufgespaltenen virtuell gebundenen

3d-Zustand hervor, der mit den vier 3d-Elektronen des Cr^{2+}-Ions besetzt ist. Das Bild des lokalen Cr-Momentes ist in Abb. 45 skizziert. Daniel[62] hat für die Cr-Momente ein vollständig aufgespaltenes 3d-Niveau angenommen,

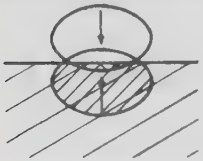


Abb. 45: Lokales Chrommoment in Pd-H-Cr- und Pd-Ag-Cr-Legierungen

dessen untere Hälfte in das Leitungsband der Legierung eintaucht und mit 3,6 Elektronen besetzt ist, so daß ebenfalls ein lokales Moment von 4,5 μ_B entsteht. Er kam zu diesem von der vorliegenden Arbeit abweichenden Bild, weil er die Cr-Ionen zwischen Cr^{2+} und Cr^{3+} vermutete und eine Zunahme des Momentes mit der H-Beladung berücksichtigen wollte. Anhand der Pd-Ag-Cr-Reihe konnte aber verständlich gemacht werden, weshalb durch die abnehmende antiferromagnetische Kopplung eine derartige scheinbare Vergrößerung des Cr-Momentes mit der H-Beladung eintritt (Abb. 37), obwohl dasselbe in Wirklichkeit konstant bleibt oder gar kleiner wird.

Die von Burger[11] beobachteten magnetischen Momente lagen für alle untersuchten Legierungen je nach Wasserstoffbeladung und Chromkonzentration zwischen 4,26 und 4,80 μ_B. Aus den negativen paramagnetischen Curietemperaturen hat Burger auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung geschlossen; gleichwohl konnte er an der Legierung mit 10 % Cr bis hinab zu 20°K keinen Antiferromagnetismus feststellen.

In einem Übersichtsartikel hat Vogt[58] auf mehrere Arbeiten über die antiferromagnetische Ordnung in metallischem Chrom hingewiesen. So tritt z. B. in der $\chi(T)$-Kurve ein Knick auf, der eine Néeltemperatur andeutet, und mit Neutronenbeugungsmessungen konnte in der Tat eine antiferromagnetische Ordnung in Cr beobachtet werden; desgleichen ist Antiferromagnetismus auch in Au-Cr-Legierungen gefunden worden. Die hier entwickelte Vorstellung von antiferromagnetisch gekoppelten Cr-Momenten in Pd-Ag-Cr-Legierungen wird

damit auch durch die Ergebnisse anderer Arbeiten gestützt.

Am Ende soll noch der Frage nachgegangen werden, ob die magnetischen Untersuchungen an der Reihe Pd-Ag-$Cr_{2\,\%}$ im Einklang mit dem Phasendiagramm des Pd/Ag/Cr-Systems von Grigorev et al.[64] stehen (Abb. 46). Die Proben mit Ag-Gehalten bis 50 % waren frei von meßbaren Verunreinigungen; die Probe mit 60 % Ag war schwach, die Probe mit 70 % Ag war stark, aber noch korrigierbar ferromagnetisch verunreinigt. Die Grenze der homogenen Lösungsphase kann man deshalb zwischen 55 und 60 % Ag annehmen. Im Phasendiagramm von Grigorev[64], das in Gew.-% angegeben ist, schneidet die Gerade mit 2 At.-% = 1 Gew.-% Cr die Phasengrenze der festen Lösung der α-Phase bei etwa 60 At.-% Ag. Die magnetischen Messungen an der Reihe Pd-Ag-$Cr_{2\,\%}$ bestätigen daher die α-Phasengrenze Grigorevs an der Stelle 60 Gew.-% Ag und 1 Gew.-% Cr.

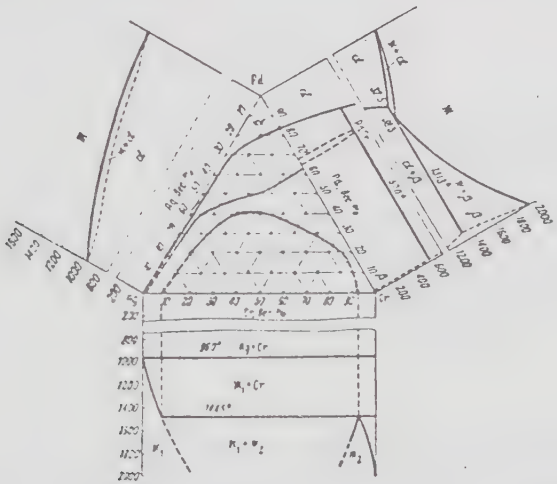


Abb. 46: Zustandsdiagramm des Pd/Ag/Cr-Systems nach[64]

Wie bei den Pd-Ag-Fe-Legierungen kann man im Phasendiagramm des Systems Pd/Ag/Cr die Grenze der α-Phase im Pd-Winkel mit der Linie n_e = 0,55 vergleichen. Wenn man mit den Ergebnissen dieser Arbeit Cr^{2+}-Ionen

annimmt, dann führt im Diagramm Grigorevs[64] die Linie $n_e = 0,55$ von 55 Gew.-% Ag auf dem Pd-Ag-Schenkel zu 27,5 At.-% = 16 Gew.-% Cr auf dem Pd-Cr-Schenkel und verläuft ungefähr in der Nähe der α-Phasengrenze. Diese Übereinstimmung stützt erneut die hier entwickelte Vorstellung von Cr^{2+}-Ionen, mit der gleichzeitig ein Auffüllen des 4d-Bandes der Legierung verbunden ist. Analog zum Pd/Ag/Fe-System läßt sich Cr mit Pd-Ag offenbar legieren, solange noch 4d-Löcher vorhanden sind, die der Nichtlegierbarkeit von Cr in Ag entgegenwirken können.

VI. ZUSAMMENFASSUNG

Die ^{105}Pd-Kernresonanz in α-PdH ist zum ersten Mal beobachtet worden. Die Resonanzfeldstärke konnte bei 75°C in Abhängigkeit vom H_2-Druck p bis in den Beginn des α⟶ ß-Phasenübergangs hinein verfolgt werden. Durch Vergleich mit der p(n)-Beladungskurve von Wicke und Nernst bei 75°C ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Knightverschiebung der Pd-Linie und der H-Beladung. Linearität besteht auch zwischen Suszeptibilität und Knightverschiebung bis 80 Torr H_2-Druck. Bei 2,762 MHz ist für reines Palladium eine Resonanzfeldstärke von 14562 G und für $PdH_{0,025}$ (Grenzkonzentration der α-Phase) von 14518 G gefunden wurden.

Die Verschiebung V der Protonenlinie in ß-PdH_n wurde an Pd-Mohr bei 60 MHz und 0°, 25°, 50° und 75°C als Funktion des H_2-Druckes p unter Wasserstoffabsorption und -desorption gemessen. Dabei trat an den p(V)-Kurven die bekannte Hysterese auf. In Phasenübergangsgebiet konnte die Protonenlinie der ß-Phase bis in die Nähe der α-Phasengrenze beobachtet werden. In der reinen ß-Phase oberhalb der Schnittpunkte von Aufbau- und Abbaukurven hängen die p(V)-Kurven gegenüber den p(n)-Kurven nach Wicke und Nernst etwas durch, dagegen besteht zwischen Knightverschiebung und Suszeptibilität in diesem Gebiet eine genau lineare Abhängigkeit. Die gegen Wasser gemessenen Verschiebungen liegen je nach Temperatur und H_2-Druck zwischen -9 und -23 ppm.

An einigen Proben der Systeme Mo/Rh, Mo/Ir, W/Rh und W/Ir wurde die Suszeptibilität bei Zimmertemperatur ermittelt. Die Suszeptibilitäten der Legierungen als Funktion der Valenzelektronenzahl lassen sich mit den dazwischenliegenden Elementen Tc, Ru, Re und Os passend ergänzen, was für die Gültigkeit des Starren Bändermodells spricht. Beim Vergleich mit der Aktivierungsenergie des Ameisensäurezerfalls, der an denselben Proben gemessen wurde, stellt sich ein halbwegs paralleler Gang von Suszeptibilität und

Aktivierungsenergie heraus. Mit einer Donatorreaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt kann man einen Zusammenhang zwischen Zustandsdichte und Aktivierungsenergie folgern.

Die Suszeptibilität der Legierungsreihen Pd-Ag-$Fe_{1\,\%}$, Pd-Ag-$Fe_{3\,\%}$, Pd-Ag-$Fe_{5\,\%}$, Pd-Ag-$Fe_{7\,\%}$ und Pd-Ag-$Cr_{2\,\%}$ wurde von 20° bis 147,8°C untersucht. Die Meßergebnisse sind nach Frieske und Mahnig ausgewertet worden, indem die Suszeptibilität der Legierungen als die Summe von einer Band- und einer Zusatzsuszeptibilität aufgefaßt wird. Der Bandanteil stellt die durch den Auffüllungsgrad des 4d-Bandes gegebene Suszeptibilität der zugrundeliegenden Legierung dar, während die Zusatzsuszeptibilität den lokalen Fe- und Cr-Momenten zuzuordnen ist.

Aus dem Curie-Weiss-Verhalten der Fe-Suszeptibilität konnte für alle Legierungen ein effektives magnetisches Moment zwischen 5,92 und 5,98 μ_B pro Eisenatom ermittelt werden. Man kann daher in den Pd-Ag-Legierungen lokale Momente von Fe^{3+}-Ionen annehmen, deren fünf 3d-Elektronen die untere Schale des vollständig aufgespaltenen virtuell gebundenen 3d-Zustandes besetzen. Die Kopplungskonstanten der Eisensuszeptibilität wurden in einen Fe- proportionalen und in einen d-Band-Anteil zerlegt. Der d-Band-Anteil wirkt als Verstärkungsfaktor auf den Fe-proportionalen Anteil und hängt nur von der Elektronenkonzentration der jeweiligen Legierung ab. Die Fe-Momente sind ferromagnetisch über das 4d- und 5s-Band gekoppelt.

Aus den Curie-Weiss-Geraden der Chromsuszeptibilität erhält man für die Legierung mit 60 % Ag ein effektives magnetisches Moment von 4,48 μ_B. Es wird auf Cr^{2+}-Ionen in den Pd-Ag-Legierungen geschlossen, die das lokale Moment eines nicht vollständig aufgespaltenen, mit 4 Elektronen besetzten virtuell gebundenen 3d-Zustandes bilden. Die Cr-Momente sind antiferromagnetisch über das 4d- und 5s-Band der Legierung gekoppelt. Mit abnehmendem Silbergehalt nimmt diese Kopplung zu, was sich in dem gemessenen Temperaturintervall durch ein Ansteigen der paramagnetischen

Curietemperatur und in einer Abnahme der effektiven magnetischen Momente bemerkbar macht.

Die Ergebnisse an den Pd-Ag-Fe- und Pd-Ag-Cr-Legierungen stehen in vollem Einklang mit den Suszeptibilitätsmessungen anderer Autoren an Pd-H-Fe- und Pd-H-Cr-Legierungen.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

1. O. Krogh Anderson, Phys. Rev. B 2, 883 (1970)

2. F. M. Mueller, A. J. Freeman, J. O. Dimmock, A. M. Furdyna, Phys. Rev. B 1, 4617 (1970)

3. J. J. Vuillemin und M. G. Priestley, Phys. Rev. Letters 14, 307 (1965)
   J. J. Vuillemin, Phys. Rev. 144, 396 (1966)

4. L. R. Windmiller, J. B. Ketterson, S. Hörnfeldt, Phys. Rev. B 3, 4213 (1971)

5. M. Mahnig und E. Wicke, Z. Naturforsch. 24 a, 1258 (1969)

6. P. Brill, Diplomarbeit, Phys. Chem. Institut der Universität München (1968)

7. J. Kondo, Solid State Phys. 23, 184 (1969)

8. J. Friedel, Nuovo Cimento Suppl. 7, 287 (1958)

9. J. Friedel, J. Physique Rad. 23, 692 (1962)

10. H. Frieske und M. Mahnig, Z. Naturforsch. 24a, 1801 (1969)

11. J. P. Burger, Ann. Physique 9, 345 (1964)

12. W. D. Knight, Solid State Phys. 2, 93 (1956)

13. C. H. Townes, C. Herring, W. D. Knight, Phys. Rev. 77, 852 (1950)

14. H. Lütgemeier, Z. angew. Phys. 24, 246 (1968)

15. A. M. Clogston, V. Jaccarino, Y. Yafet, Phys. Rev. 134, A 650 (1964)

16. J. A. Seitchik, A. C. Gossard, V. Jaccarino, Phys. Rev. 136, A 1119 (1964)

17. G.-M. Schwab, Trans. Faraday Soc. 42, 689 (1946)

18. A. M. Watson, Dissertation, Phys. Chem. Inst. der Universität München (1962)

19. A. A. Balandin, Advances in Catalysis 10, 96 (1958)

20. D. D. Eley, Z. Elektrochem. 60, 797 (1956)

21. H. Brodowsky, Z. physik. Chem. N. F. 44, 129 (1965)

22. T. R. P. Gibb jr., Progress in Inorg. Chem. 3, 315 (1962)

23. E. Wicke und G. H. Nernst, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 224 (1964)

24. D. P. Smith, "Hydrogen in Metals", University of Chicago Press (1948)

25. P. Brill u. J. Voitländer, Z. Naturforsch. 24a, 1 (1969)

26. H. Husemann und H. Brodowsky, Z. Naturforsch. 23a, 1693 (1968)

27. J. Wucher, Ann. Physique (6) 7, 317 (1952)

28. D. Gerstenberg, Ann. Physik (7) 2, 236 (1958)

29. F. E. Hoare and B. Yates, Proc. Roy. Soc. (London) A 240, 42 (1957)

30. G. Bambakidis, R. J. Smith and D. A. Otterson, Phys. Rev. 177, 1044 (1969)

31. M. Mahnig und E. Wicke, Z. Naturforsch. 24a, 1258 (1969)

32. J. S. Dugdale u. A. M. Guenault, Phil. Mag. 13, 503 (1966)

33. H. Montgomery, G. P. Pells u. E. M. Wray, Proc. Roy. Soc. (London) A 301, 261 (1967)

34. E. D. Weiß, Z. Metallkunde 58, 909 (1967)

35. diese Arbeit

36. G. Foëx, "Constantes Sélectionnées Diamagnétisme et Paramagnétisme," Paris (1957)

37. L. N. Mulay and L. K. Keys,
Anal. Chem. 36, 2383 (1964)

38. R. D. Heyding, J. W. Taylor and N. I. Hair,
Rev. Sci. Instr. 32, 161 (1961)

39. F. M. Ernsberger, Rev. Sci. Instr. 24, 998 (1953)

40. B. N. Figgis, Progress in Inorg. Chem. 6, 37 (1964)

41. G. H. Hill, J. Scient. Instr. (2) 1, 52 (1968)

42. P. W. Selwood, "Magnetochemistry", Interscience Publishers (1956)

43. Fa. Varian, Manual of the DP 60 NMR Spectrometer

44. H. Zettler, Dissertation Phys. Chem. Inst. d. Universität München (1970)

45. B. Svensson, Ann. Physik 14, 699 (1932)

46. E. Kronquist, Ark. Fys, 10, 49 (1955)

47. F. E. Hoare, J. C. Matthews and J. C. Walling,
Proc. Roy. Soc. (London) A 216, 502 (1953)

48. C. M. Place and P. Rhodes,
phys. stat. sol. (b) 47, 475 (1971)

49. R. E. Norberg, Phys. Rev. 86, 745 (1952)

50. A. Fert und P. Averbuch, J. Physique 25, 297 (1964)

51. W. Spalthoff, Z. Phys. Chem. N. F. 29, 258 (1961)

52. G.-M. Schwab, private Mitteilung

53. W. E. Garner, Advances in Catalysis 9, 196 (1957)

54. E. Vogt, Magnetism and Metallurgy 1, 249 (1969)

55. P. Brill und A. M. Watson,
Z. Phys. Chem. N. F. 64, 245 (1969)

56. N. F. Mott und H. Jones, "The Theory of the Properties of Metals and Alloys," S. 198, London (1936)

57. M. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan 15, 376 (1960)

58. E. Vogt, E. Oehler, W. Treutmann,
Ann. Physik (7) 18, 168 (1966)

59. A. Hahn und W. Treutmann,
Z. Angew. Phys. 26, 129 (1969)

60. H. R. Khan und Ch. J. Raub,
Naturwissensch. 58, 565 (1971)

61. J. P. Burger, E. Vogt und J. Wucher,
C. R. Acad. Sci. (Paris) 249, 1480 (1959)

62. E. Daniel, J. Phys. Chem. Solids 23, 975 (1962)

63. A. Muan, Trans. Met. Soc. Aime 224, 1080 (1962)

64. A. T. Grigorev, E. M. Sokolovskaja, M. I. Zargarova, M. V. Maksimova,
J. anorg. Chem. (UdSSR) 5, 894 (1960)

65. A. Carrington und A. D. McLachlan,
"Introduction to Magnetic Resonance", S. 55,
Harper & Row, New York (1967)

66. E. Daniel, "Hyperfine Interaction" (ed. A. J. Freeman und R. B. Frankel), S. 712, Academic Press (1967)

67. D. S. Schreiber und L. D. Graham,
J. Chem. Phys. 43, 2573 (1965)

68. J. W. Cable, E. O. Wollan and W. C. Koehler,
Phys. Rev. 138, A 755 (1965)

69. W. C. Philips, Phys. Rev. 138, A 1649 (1965)

70. G. G. Low und T. M. Holden,
Proc. Phys. Soc. 89, 119 (1966)

71. J. Crangle, Phil. Mag. 5, 335 (1960)

72. A. M. Clogston, B. T. Matthias, M. Peter, H. J. Williams,
E. Corenzwit und R. C. Sherwood,
Phys. Rev. 125, 541 (1962)

73. T. Takahashi und M. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan 20, 26 (1965)

74. P. Craig, B. Mozer und R. Segnan,
Phys. Rev. Letters 14, 895 (1965)

LEBENSLAUF

6. März 1940	Geburt in Berlin, Eltern: Dr. Walter Brill, Physiker Hildegard Brill, geb. Euler
1943	Umzug nach Hofgeismar bei Kassel
Herbst 1946 - Ostern 1951	Besuch der Volksschule Hofgeismar
1951 - 1953	Besuch des Realgymnasiums Hofgeismar
Mai 1953	Umzug nach München
1953 - 1960	Besuch der Klenze-Oberrealschule in München
Juli 1960	Abitur
Okt. 1960 - Nov. 1961	Grundwehrdienst in Mittenwald
WS 1961/62	Beginn des Physikstudiums an der Universität München
März 1964	Vordiplomprüfung in Physik
1966 - 1968	Anfertigung einer Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München bei Prof. Dr. J. Voitländer
Juli 1968	Diplomprüfung in Physik
Seit Okt. 1968	Durchführung der vorliegenden Arbeit.